

**Elektrochemische Untersuchungen zur
Struktur und Dynamik der Grenzfläche
zwischen
ionischen Flüssigkeiten und Au(111)**

Kumulative Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl.-Chem. Marcel Druschler
geb. in
Fulda/Hessen

Marburg an der Lahn 2013

Die vorliegende Dissertation wurde unter Betreuung durch Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling von Oktober 2009 bis Januar 2013 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 06. März 2013 angenommen.

Erstgutachter:	Prof. Dr. Bernhard Roling
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Frank Endres (TU Clausthal)
Tag der mündlichen Prüfung:	08. März 2013
Hochschulkennziffer:	1180

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation

„Elektrochemische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik der Grenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und Au(111)“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, 29. Januar 2013



(Marcel Druschler)

Für meine Eltern
& Martine

*„On ne voit bien qu'avec le cœur.
L'essentiel est invisible pour les yeux”*

(Antoine de Saint-Exupéri, „Le Petit Prince”)

Vorwort

Bereits während der Anfertigung meiner Diplomarbeit (Marcel Drüschler, „Untersuchungen zur elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und einer Platin-Elektrode“, Philipps-Universität Marburg, AG Prof. Dr. Roling, 2009) stand die Untersuchung der Struktur und Dynamik von Phasengrenzflächen zwischen ionischen Flüssigkeiten und Metallelektroden im Mittelpunkt. Die teilweise unerwarteten Ergebnisse haben grundlegende Fragen zu dem Verständnis von Aufbau und Ausbildung elektrochemischer Phasengrenzen aufgeworfen und waren daher maßgebliche Motivation, die Experimente fortzuführen und zu erweitern. Wesentliche Resultate dieser Voruntersuchungen werden in folgender Veröffentlichung dargestellt:

- Marcel Drüschler, Benedikt Huber, Stefano Passerini, Bernhard Roling, „Hysteresis effects in the potential-dependent double layer capacitance of room temperature ionic liquids at a polycrystalline platinum interface”, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 3614-3617.
doi: 10.1021/jp911513k

Die vorliegende kumulative Dissertationsschrift stellt nun die Ergebnisse der umfangreichen weiterführenden Experimente vor, die bereits in folgende Publikationen in internationalen Fachzeitschriften eingeflossen sind:

- Rob Atkin, Natalia Borisenko, Marcel Drüschler, Sherif Zein El Abedin, Frank Endres, Robert Hayes, Benedikt Huber, Bernhard Roling, „An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidiniumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6849-6857.
doi: 10.1039/c0cp02846k
- Marcel Drüschler, Benedikt Huber, Bernhard Roling, „On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111)”, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6802-6808.
doi: 10.1021/jp200395j
- Marcel Drüschler, Bernhard Roling, „Commentary on ‘The interface between Au(111) and an ionic liquid’”, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 7243-7245.
doi: 10.1016/j.jeleacta.2011.05.099
- Bernhard Roling, Marcel Drüschler, Benedikt Huber, „Slow and fast capacitive process taking place at the ionic liquid/electrode interface”, *Faraday Discuss*, 2012, **154**, 302-311.
doi: 10.1039/C1FD00088H
Diskussion: doi: 10.1039/C1FD90040D

- Marcel Drüschler, Natalia Borisenko, Jens Wallauer, Christian Winter, Benedikt Huber, Frank Endres, Bernhard Roling, „New insights into the interface between a single-crystalline metal electrode and an extremely pure ionic liquid: slow interfacial processes and the influence of temperature on interfacial dynamics”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5090-5099.
doi: 10.1039/C2CP40288B
- Bernhard Roling, Marcel Drüschler, „Comments on “Intrinsic limitations of impedance measurements in determining electric double layer capacitances” by H. Wang and L. Pilon [Electrochim. Acta 63 (2012) 55]”, *Electrochim. Acta*, 2012, **76**, 526-528.
doi:10.1016/j.electacta.2012.03.180

Ferner wurden die Resultate sowohl auf internationalen Fachkonferenzen als auch auf Projekttreffen der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm 1191) in Form von Postern oder Vorträgen präsentiert:

- Marcel Drüschler, Benedikt Huber, Bernhard Roling, „A Novel Micro-Cell for Measurements of Differential Capacitance at Metal/RTIL Interfaces”, International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Rom, 30. August bis 4. September 2009 (Poster).
- Natalia Borisenko, Marcel Drüschler, Thomas Jansch, Bernhard Roling, Frank Endres, „Structure and Dynamics of the Interfacial Layer between Ionic Liquids and Electrode Materials“, Begutachtung für die Aufnahme in das Schwerpunktprogramm 1191 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-SPP 1191), Berlin, 16. Juni bis 17. Juni 2010 (Poster).
- Marcel Drüschler, Benedikt Huber, Thomas Jansch, Bernhard Roling, „Temperature Dependent Measurements of the Differential Capacitance of Au(111)/RTIL Interfaces”, 6th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, Madrid, 7. September bis 10. September 2010 (Vortrag).
- Marcel Drüschler, Benedikt Huber, Thomas Jansch, Bernhard Roling, „Temperature Dependent Measurements of the Differential Capacitance of Au(111)/IL Interfaces”, Electrochemistry 2010 – From microscopic understanding to global impact, Bochum, 13. September bis 15 September 2010 (Poster).
- Natalia Borisenko, Marcel Drüschler, Frank Endres, Benedikt Huber, Thomas Jansch, Bernhard Roling, „On Capacitive Processes at the Interface between an Ultra-Pure IL and Au(111)“, Halbjahrestreffen DFG-SPP 1191, Potsdam, April 2011 (Poster).
- Marcel Drüschler, Benedikt Huber, Thomas Jansch, Jens Wallauer, Bernhard Roling, „Slow and Fast Capacitive Processes Taking Place at the Interface Ionic Liquid/Au(111)“, Faraday Discussion 154: Ionic Liquids, Belfast, 22. August bis 24. August 2011 (Poster).
- Marcel Drüschler, Benedikt Huber, Thomas Jansch, Natalia Borisenko, Frank Endres, Bernhard Roling, „Slow and Fast Capacitive Processes Taking Place at the Interface Ionic Liquid/Au(111)“, Halbjahrestreffen DFG-SPP-1191, Fürth, Dezember 2011 (Poster).

- Marcel Drüschler, „Untersuchung der Grenzschicht [Pyr_{1,4}]FAP/Au(111) mittels in-situ AFM, in-situ STM und EIS“, VCI-Stipendiatentreffen, Marburg, 15. Dezember 2011 (Vortrag).
- Marcel Drüschler, Benedikt Huber, Thomas Jänsch, Natalia Borisenko, Timo Carstens, Frank Endres, Bernhard Roling, „Slow and Fast Capacitive Processes Taking Place at the Interface Ionic Liquid/Au(111)“, Halbjahrestreffen DFG-SPP-1191, Rostock, April 2012 (Poster).
- Marcel Drüschler, Natalia Borisenko, Benedikt Huber, Frank Endres, Bernhard Roling, „Fast and slow processes at the ionic liquid/Au(111) interface probed by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and in-situ STM“, 111. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., Leipzig, 17. Mai bis 19. Mai 2012 (Vortrag).
- Marcel Drüschler, Natalia Borisenko, Benedikt Huber, Thomas Jänsch, Jens Wallauer, Frank Endres, Bernhard Roling, „Structure and Dynamics of Ionic Liquid/Au(111) and Ionic Liquid/H.O.P.G. Interfaces“, Halbjahrestreffen DFG-SPP-1191, Bonn, 13. Dezember bis 14. Dezember 2012 (Poster).

Finanziell wurden die Arbeiten durch den Fonds der Chemischen Industrie (FCI) in Form eines Stipendiums (2010-2012) sowie durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt, wobei die Aufnahme in das Schwerpunkt-Programm (SPP) 1191 der DFG im Jahr 2010 erfolgte.

Abkürzungsverzeichnis

ACN	<i>Acetonitril</i>
AFM	<i><u>A</u>tom<u>i</u>c <u>f</u>orce <u>m</u>icroscopy (dt. RKM, <u>R</u>aster-<u>K</u>raft-<u>M</u>ikroskopie)</i>
AgTFSI	<i>Silberbis(trifluoromethansulfonyl)imid</i>
Au(111)	<i>(111)-Kristallebene von Gold</i>
Au _{poly}	<i>Polykristalline Goldoberfläche</i>
[BMIm]BF ₄	<i>1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat</i>
[BMIm]Br	<i>1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid</i>
[BMIm]Cl	<i>1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid</i>
[BMIm]DCN	<i>1-Butyl-3-methylimidazoliumdicyanamid</i>
[BMIm]NO ₃	<i>1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrat</i>
[BMIm]OTf	<i>1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluoromethansulfonat</i>
[BMIm]PF ₆	<i>1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat</i>
CE	<i><u>C</u>ounter <u>e</u>lectrode (dt. Gegenelektrode)</i>
CPE	<i><u>C</u>onstant <u>p</u>hase <u>e</u>lement</i>
CV	<i><u>C</u>yclic <u>v</u>oltammetry or <u>c</u>yclic <u>v</u>oltammogram (dt. Zyklovoltammetrie oder auch Zyklovoltammogramm)</i>
DFT	<i><u>D</u>ichte-<u>F</u>unktional-<u>T</u>heorie</i>
[DAIm]TFSI	<i>1,3-Diallylimidazoliumbis(trifluoromethansulfonyl)imid</i>
[DMEA]HCOO	<i>(N,N)-Dimethyl-N-ethylammoniumformiat</i>
[DMIm]Cl	<i>1,3-Dimethylimidazoliumchlorid</i>
[DMIm]PF ₆	<i>1,3-Dimethylimidazoliumhexafluorophosphat</i>
[DMIm]TFSI	<i>1,3-Dimethylimidazoliumbis(trifluoromethansulfonyl)imid</i>
[DMOA]TFSI	<i>(N,N)-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammoniumbis(trifluoromethansulfonyl)imid</i>
dp	<i><u>D</u>ecomposition <u>p</u>oint (dt. Zersetzungspunkt)</i>
[EA]HCOO	<i>N-Ethylammoniumformiat</i>
[EA]NO ₃	<i>N-Ethylammoniumnitrat</i>
[EMA]HCOO	<i>N-Ethyl-N-methylammoniumformiat</i>
[EMIm]Ac	<i>1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat</i>
[EMIm]BF ₄	<i>1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat</i>
[EMIm]EtSO ₄	<i>1-Ethyl-3-methylimidazoliumethylsulfat</i>
[EMIm]FAP	<i>1-Ethyl-3-methylimidazoliumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat</i>
[EMIm]FSI	<i>1-Ethyl-3-methylimidazolium(bisfluorosulfonyl)imid</i>
[EMIm]OTf	<i>1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluoromethansulfonat</i>
[EMIm]TFSI	<i>1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethansulfonyl)imid</i>
EIS	<i><u>E</u>lektrochemische <u>I</u>mpedanzspektroskopie</i>
Fc/Fc ⁺	<i>Ferrocen/Ferrocenium (in manchen Quellen auch: Ferrocen/Ferricinium)</i>
GC	<i><u>G</u>lassy <u>C</u>arbon (dt. Glaskohlenstoff)</i>
H.O.P.G.	<i><u>H</u>ighly <u>o</u>rd<u>e</u>red <u>p</u>yrolytic <u>g</u>raphite</i>
[HOEtA]NO ₃	<i>N-Ethanolammoniumnitrat</i>
[HMIm]BF ₄	<i>1-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat</i>

[HMIm]FAP	<i>1-Hexyl-3-methylimidazoliumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat</i>
HV	<i>Hoch<u>u</u>akuum</i>
(RT)IL	<i>(<u>R</u>oom <u>t</u>emperature) <u>i</u>onic <u>l</u>iquid (dt. Raumtemperatur ionische Flüssigkeit)</i>
LiFSI	<i>Lithium(bisfluorosulfonyl)imid</i>
MC-Simulation	<i><u>M</u>onte-<u>C</u>arlo-Simulation</i>
MD-Simulation	<i><u>M</u>olekular<u>d</u>ynamik-Simulation</i>
mp	<i><u>M</u>elting <u>p</u>oint (dt. Schmelzpunkt)</i>
NR	<i><u>N</u>eutron <u>r</u>eflectometry (dt. Neutronenreflektometrie)</i>
NHE	<i><u>N</u>ormal <u>h</u>ydrogen <u>e</u>lectrode (dt. Normalwasserstoffelektrode)</i>
ocp	<i><u>O</u>pen <u>c</u>ircuit <u>p</u>otential</i>
[OMIm]BF ₄	<i>1-Methyl-3-octylimidazoliumtetrafluoroborat</i>
[OMIm]PF ₆	<i>1-Methyl-3-octylimidazoliumhexafluorophosphat</i>
[OMIm]TFSI	<i>1-Methyl-3-octylimidazoliumbis(trifluoromethansulfonyl)imid</i>
[PA]HCOO	<i>N-Propylammoniumformiat</i>
[PA]NO ₃	<i>N-Propylammoniumnitrat</i>
PB	<i><u>P</u>oisson-<u>B</u>oltzmann</i>
PEEK	<i><u>P</u>oly<u>e</u>ther<u>e</u>ther<u>k</u>eton</i>
[PMIm]PF ₆	<i>1-Methyl-3-propylimidazoliumhexafluorophosphat</i>
PNP	<i><u>P</u>oisson-<u>N</u>ernst-<u>P</u>lanck</i>
pRE	<i><u>P</u>seudoreferenz<u>e</u>lektrode</i>
PVD	<i><u>P</u>hysical <u>y</u>apour <u>d</u>eposition (dt. physikalische Gasphasenabscheidung)</i>
[Pyr _{1,3}]FSI	<i>1-Methyl-1-propylpyrrolidinium(bisfluorosulfonyl)imid</i>
[Pyr _{1,3}]TFSI	<i>1-Methyl-1-propylpyrrolidinium(bis(trifluoromethansulfonyl)imid</i>
[Pyr _{1,4}]FAP	<i>1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat</i>
[Pyr _{1,4}]OTf	<i>1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumtrifluoromethansulfonat</i>
[Pyr _{1,4}]TFSI	<i>1-Butyl-1-methylpyrrolidinium(bis(trifluoromethansulfonyl)imid</i>
pme	<i><u>P</u>otential of <u>m</u>aximum <u>e</u>ntropy (dt. Potential der maximalen Entropie)</i>
pzc	<i><u>P</u>otential of <u>z</u>ero <u>c</u>harge (dt. Nullladungspotential)</i>
pzfc	<i><u>P</u>otential of <u>z</u>ero <u>f</u>ree <u>c</u>harge (dt. Potential am Nullpunkt der freien Ladung)</i>
pzt	<i><u>P</u>otential of <u>z</u>ero <u>t</u>otal <u>c</u>harge (dt. Potential am Nullpunkt der Gesamtladung)</i>
R	<i>Ohmscher Widerstand</i>
RT	<i><u>R</u>oom <u>t</u>emperature (dt. Raumtemperatur)</i>
SERS	<i><u>S</u>urface-<u>e</u>nhanced <u>R</u>aman <u>s</u>pectroscopy (dt. Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie)</i>
SFS	<i><u>S</u>um <u>f</u>requency <u>s</u>pectroscopy (dt. Summenfrequenzspektroskopie)</i>
STM	<i><u>S</u>canning <u>t</u>unneling <u>m</u>icroscopy (dt. RTM, <u>R</u>aster-<u>T</u>unnel-<u>M</u>ikroskopie)</i>
[TBA]FAP	<i>(N,N,N,N)-Tetrabutylammoniumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat</i>
[TEA]BF ₄	<i>(N,N,N,N)-Tetraethylammoniumtetrafluoroborat</i>

Abkürzungsverzeichnis

[TPMA]TFSI	<i>(N,N,N)-Trimethyl-N-propylammoniumbis(trifluoromethansulfonyl)-imid</i>
UHV	<i><u>U</u>ltrah<u>o</u>ch<u>y</u>aku<u>u</u>m</i>
VFT	<i><u>V</u>ogel-<u>F</u>ulcher-<u>T</u>amman</i>
WE	<i><u>W</u>orking <u>e</u>lectrode (dt. Arbeitselektrode)</i>
XPS	<i><u>X</u>-ray <u>p</u>hotoelectron <u>s</u>pectroscopy (dt. Röntgenphotoelektronen-spektroskopie)</i>

Naturkonstanten, physikalische Größen, Formelzeichen

A_n	Fitparameter der VFT-Gleichung für die Zeitkonstante τ_n eines kapazitiven Prozesses ($n = 1, 2, \dots$)
A	Elektrodenoberfläche beziehungsweise Plattenoberfläche eines Kondensators
B	Fitparameter der VFT-Gleichung für die Gleich-Strom-Ionenleitfähigkeit σ_{DC}
$\hat{C}(\nu)$	Komplexe differentielle Kapazität
$C'(\nu)$	Realteil der komplexen differentiellen Kapazität
$C''(\nu)$	Imaginärteil der komplexen differentiellen Kapazität
C_{ad}	Differentielle Kapazität der spezifischen Adsorption
C_{Bulk}	Differentielle Kapazität des Elektrolytvolumens
C_{Cell}	Zellkonstante
C_D	Debye-Kapazität
C_{Fr}	Differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht nach Freise
C_{GC}	Differentielle Kapazität der diffusen Schicht nach Gouy-Chapman
C_H	Differentielle Kapazität der Helmholtz-Schicht
C_{Int}	Differentielle Kapazität der gesamten Phasengrenzschicht
C_{Kor}	Differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht nach Kornyshev
C_{RZ}	Differentielle Kapazität der Raumladungszone in H.O.P.G.
$C_{RZ,0}$	Differentielle Kapazität der Raumladungszone in H.O.P.G. am Nullladungspotential
c_e	Konzentration an freien Elektronen in H.O.P.G.
c_i	Konzentration einer ionischen Spezies i im Volumen
c_{max}	Maximal mögliche lokale Ionenkonzentration
c_-	Konzentration der Anionen im Volumen
$c_-(x)$	Anionenkonzentration in einem Abstand x zur Elektrodenoberfläche beziehungsweise Helmholtz-Schicht, je nach Modell
c_+	Konzentration der Kationen im Volumen
$c_+(x)$	Kationenkonzentration in einem Abstand x zur Elektrodenoberfläche beziehungsweise Helmholtz-Schicht, je nach Modell
c_0	Konzentration der Solvensmoleküle im Volumen

c_{∞}	Volumenkonzentration des Elektrolyten
D	Mittlerer Diffusionskoeffizient von Ionen in einer Salzlösung
d_H	Effektive Dicke der (gesamten) Helmholtzschicht
$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ A}\cdot\text{s}$	Elementarladung
E	Potential der Arbeitselektrode (= Differenz der Galvanispannungen von Arbeitselektrode und Referenzelektrode)
E_{pzc}	Potential der Arbeitselektrode am Ladungsnullpunkt
F	Freie Energie
G	Konstante in der Frumkin-Gleichung
H	Term in dem Ausdruck für die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität der spezifischen Adsorption
I	Ionenstärke
$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	Boltzmann-Konstante
K_{Fr}	Integrale Kapazität der Phasengrenzschicht nach Freise
K_{GC}	Integrale Kapazität der diffusen Schicht nach Gouy-Chapman
K_H	Integrale Kapazität der Helmholtz-Schicht
K_{Int}	Integrale Kapazität der gesamten Phasengrenzschicht
K_{Kor}	Integrale Kapazität der Phasengrenzschicht nach Kornyshev
L	Elektrodenabstand
l_{ES}	Elektrosorptionsvalenz
l_C	Elektrostatische Korrelationslänge
$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$	Avogadrokonstante
N_{AO}	Oberflächendichte der Atome eines Elektrodenmaterials
N	Anzahldichte aller besetzbaren Plätze
N_-	Anzahldichte der Anionen an der Grenzfläche
$N_{-, \infty}$	Anzahldichte der Anionen im Volumen
N_+	Anzahldichte der Kationen an der Grenzfläche
$N_{+, \infty}$	Anzahldichte der Kationen im Volumen
p	Druck
Q	CPE-Parameter
q	Ladung (auf der Elektrode)
r_{Ads}	Radius eines spezifisch adsorbierten Ions
R_{ad}	Adsorptionswiderstand

R_{Bulk}	Ohmscher Widerstand, welcher den Transport der Ionen im Volumen eines Elektrolyten symbolisiert
r_{L_Solv}	Radius eines solvatisierten Gegenions in der Helmholtz-Schicht
T	Absolute Temperatur
T_0	Fitparameter der VFT-Gleichung für die Gleich-Strom-Ionenleitfähigkeit σ_{DC}
T_n	Fitparameter der VFT-Gleichung für die Zeitkonstante τ_n eines kapazitiven Prozesses ($n = 1, 2, \dots$)
V	Volumen
W	Statistisches Gewicht
z_i	Ladungszahl einer ionischen Spezies i
$z(\sigma)$	Abstand des Schwerpunkts der elektronischen Ladungsdichte relativ zur Jellium-Kante
$\hat{Z}(\nu)$	Komplexe Impedanz
α	CPE-Exponent
Γ_i	Grenzflächenüberschusskonzentration der Spezies i
γ	Packungsparameter im Kornyshev-Modell der Phasengrenzschicht (Verhältnis der Anzahl der durch Ionen besetzten Plätze zu der Anzahl aller zur Verfügung stehenden Plätze)
$\delta\chi_M$	Änderung des Dipolpotentials auf Elektrodenseite
$\delta\chi_{Solv}$	Änderung des Dipolpotentials auf Elektrolytseite
$\Delta\mu^0$	Unterschied zwischen den chemischen Standard-Potentialen einer adsorbierten Spezies innerhalb einer Adsorbatschicht und im Volumen
$\Delta\phi$	Differenz der inneren elektrischen Potentiale der Elektrode und der angrenzenden Phase (= Elektrolyt), auch als Galvani-Spannung bezeichnet
$\Delta\phi(x)$	Wert, auf den die Galvani-Spannung in einem Abstand x zur Elektrodenoberfläche abgefallen ist
$\Delta\phi_{GC}$	Anteil der Galvani-Spannung, welcher in der diffusen Schicht abfällt
$\Delta\phi_{GC}(x)$	Wert, auf den $\Delta\phi_{GC}$ in einem Abstand x zur Helmholtz-Schicht abgefallen ist
$\Delta\phi_H$	Anteil der Galvani-Spannung, welcher in der Helmholtz-Schicht abfällt
$\Delta\phi_{RZ}$	Anteil der Galvani-Spannung, welcher in der Raumladungszone von H.O.P.G. abfällt

ε_A	Aktivierungsenergie
$\varepsilon_{r,GC}$	Relative Permittivität der diffusen Schicht
$\varepsilon_{r,Gr}$	Relative Permittivität von H.O.P.G. senkrecht zu den Graphenschichten
$\varepsilon_{r,H}$	Relative Permittivität der Helmholtz-Schicht
$\varepsilon_{r,\infty}$	Relative Permittivität des Volumens
$\varepsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ A}\cdot\text{s}/(\text{V}\cdot\text{m})$	Vakuumpermittivität
ζ	Zeta-Potential
θ	Phasenwinkel
θ_{ad}	Bedeckungsgrad bei der spezifischen Adsorption
λ_D	Debyelänge
λ_0	Abklinglänge der Ladungsdichteoszillationen (<i>overscreening</i> Phänomen)
$\mu_{i,ad}^0$	Chemisches Standard-Potential einer Spezies i innerhalb einer Adsorbatschicht
$\tilde{\mu}_{i,ad}$	Elektrochemisches Potential einer Spezies i innerhalb einer Adsorbatschicht
$\mu_{i,sol}^0$	Chemisches Standard-Potential einer Spezies i innerhalb einer Lösung
$\tilde{\mu}_{i,sol}$	Elektrochemisches Potential einer Spezies i innerhalb einer Lösung
$\tilde{\mu}_-$	Elektrochemisches Potential der Anionen
$\tilde{\mu}_+$	Elektrochemisches Potential der Kationen
ν	Messfrequenz bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie
ν_{Bulk}	Charakteristische Frequenz für die Aufladung der Volumenkapazität
ν_{Int}	Charakteristische Frequenz für die Aufladung der Phasengrenzschichtkapazität
ν_-	Molvolumen der Anionen
ν_+	Molvolumen der Kationen
ν_0	Molvolumen des Solvensmoleküls
σ	Oberflächenladungsdichte
σ_{ad}	Parameter in der Warburgimpedanz der spezifischen Adsorption
σ_0	Fitparameter der VFT-Gleichung für die Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit σ_{DC}
σ_{DC}	Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit
τ_n^*	Fitparameter der VFT-Gleichung für die Zeitkonstante τ_n eines kapazitiven Prozesses ($n = 1, 2, \dots$)

τ_C	Zeitkonstante für die elektrostatische Aufladung der Phasengrenzschicht
Φ_M	Austrittsarbeit eines Metalls M
Φ_{Ref}	Austrittsarbeit einer Referenzelektrode Ref
φ	Inneres elektrisches Potential einer Phase (= Galvani-Potential)

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	IV
Abkürzungsverzeichnis	VII
Naturkonstanten, physikalische Größen, Formelzeichen.....	X
1. Einleitung	1
1.1 Ionische Flüssigkeiten wecken das Interesse der (Elektro-)Chemiker.	1
1.2 Stand der Forschung: Struktur und Dynamik der Phasengrenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und Elektronenleitern	6
1.2.1 Theoretische Arbeiten	6
1.2.2 MC- und MD-Simulationen	37
1.2.3 SERS und SFS.....	47
1.2.4 X-ray, XPS und NR.....	50
1.2.5 Rastersondenmikroskopie.....	52
1.2.5.1 In-situ AFM	52
1.2.5.2 In-situ STM.....	55
1.2.6 Elektrochemische Untersuchungen: AC-Voltammetrie und EIS	59
2. Ein kurzer Einblick in den Versuchsaufbau.....	65
2.1 Beheizbare Mikromesszelle mit Pseudoreferenzelektrode.....	65
2.2 Temperierbare Mikromesszelle mit Kapillar-Mikroreferenzelektrode	66
3. Kumulativer Teil	68
3.1 Zur Untersuchung der Dynamik und Struktur der Phasengrenzfläche zwischen Ionen- und Elektronenleitern mittels EIS.....	68
3.2 Ein Modellsystem: Potential- und Temperaturabhängige Dynamik sowie Struktur der Phasengrenzfläche zwischen [Pyr _{1,4}]FAP und Au(111).....	90
4. Zusammenfassung.....	113
5. Summary.....	116
6. Ausblick.....	119
7. Literatur	121
8. Anhang	142
8.1 Synthese und Eigenschaften der FAP ⁻ -ionischen Flüssigkeiten.....	142
8.2 Weitere Messungen von ionischen Flüssigkeiten an Au(111) und H.O.P.G.	144
8.2.1 Elektrochemische Stabilitäten, spezifische Ionenleitfähigkeiten und Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität im Überblick.....	144
8.2.2 Die Phasengrenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und H.O.P.G.	154

9. Danksagung	158
10. Wissenschaftlicher Werdegang	160
11. Copyright agreements	161

1. Einleitung

1.1 IONISCHE FLÜSSIGKEITEN WECKEN DAS INTERESSE DER (ELEKTRO-)CHEMIKER.

In diesem Abschnitt soll die sehr interessante Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*, kurz: ILs) kurz vorgestellt werden. Für eine weitaus detaillierte Darstellung sei der interessierte Leser an dieser Stelle auf das zweibändige Werk „Ionic Liquids in Synthesis“, herausgegeben von Wasserscheid und Welton, verwiesen [Was08]. Der Versuch einer allgemeinen Definition dieser Substanzklasse kann folgendermaßen lauten: *Ionische Flüssigkeiten bestehen in der Regel aus großen organischen Kationen geringer Symmetrie und schwach-koordinierenden Anionen. Diese Salze weisen Schmelzpunkte von weit weniger als 100 °C auf.* Vor allem der niedrige Schmelzpunkt unterscheidet ILs bereits auf den ersten Blick deutlich von klassischen anorganischen Salzen, wie Natriumchlorid, und Hochtemperatursalzschnmelzen, wobei letztere insbesondere in den 1960er und 1970er Jahren als aussichtsreiche Elektrolytsysteme in den Fokus der Elektrochemiker gerieten [Gra70a, Gra70b]. Viele Forschungsgruppen, deren Arbeiten sich zuvor mit Hochtemperatursalzschnmelzen befassten, sind zu den ILs übergewechselt. Die Strukturformeln einiger gängiger Kationen und Anionen sind in Abbildung 1 dargestellt [Wei08]. Zurzeit sind etwa 1000 verschiedene ILs kommerziell erhältlich.

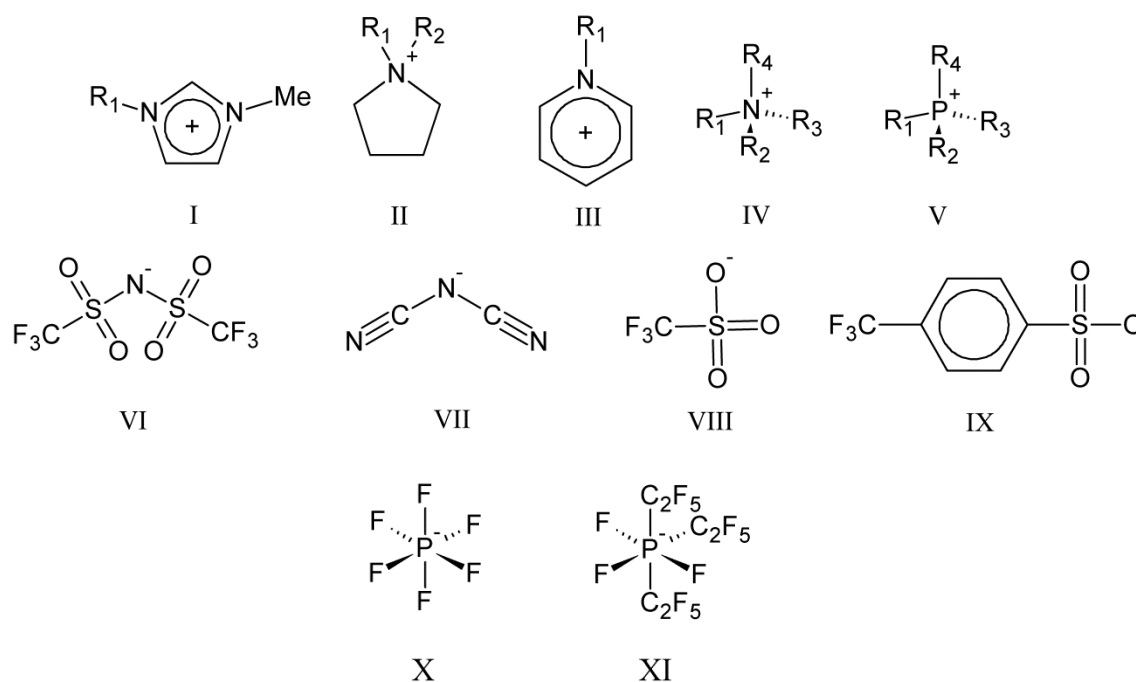


Abbildung 1: Häufig bei der Synthese von ILs verwendete Kationen (I bis V) und Anionen (VI bis XI):

I 1-Alkyl-3-methylimidazolium, **II** 1,1-Dialkylpyrrolidinium, **III** 1-Alkylpyridinium, **IV** Tetraalkylammonium, **V** Tetraalkylphosphonium, **VI** Bis(trifluoromethylsulfon)imid, **VII** Dicyanamid, **VIII** Trifluoromethylsulfonat, **IX** Tosylat, **X** Hexafluorophosphat, **XI** Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat.

Die Ursache dafür, dass ILs bereits bei so niedrigen Temperaturen im flüssigen Aggregatzustand vorliegen, liegt in der Flexibilität und fehlenden Symmetrie der großen Kationen. Dies führt dazu, dass die zu überwindende Gitterenthalpie relativ klein ausfällt, da sich die Ionen nicht effizient packen lassen, wohingegen die Entropie beim Schmelzvorgang deutlich zunimmt [Kro06]. Die vergleichsweise schwache Wechselwirkung zwischen den

Kationen und den schwach koordinierenden Anionen trägt zusätzlich zu einer geringen Gitterenthalpie bei.

Obwohl mit einigen Vertretern der Alkylammoniumnitrate die ersten ILs bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts synthetisiert worden waren [Was08], hat diese Substanzklasse erst in den letzten zwei Jahrzehnten merklich die Aufmerksamkeit von Chemikern verschiedener Disziplinen erregt. Zwar wurde schon in den 1970er und 1980er Jahren an ILs mit Haloaluminat-Anionen geforscht, da diese als vielversprechende Kandidaten für Elektrolyte in Spezialbatterien gehandelt wurden [Wil82, Was08], jedoch brachte erst die Einführung von wasser- und luftstabilen Anionen ILs in den Blickpunkt einer breiteren Forschergemeinschaft [Wil92]. Der verstärkte Einsatz von ILs in verschiedensten Forschungsfeldern ist nicht zuletzt den außergewöhnlichen physikochemischen Eigenschaften zu verdanken. So können von IL zu IL die thermische Stabilität, die Viskosität, die ionische Leitfähigkeit sowie das elektrochemische Stabilitätsfenster in relativ weiten Grenzen variieren [Buz04, End06, Gal06, Wei08]. Diese physikochemischen Eigenschaften können darüber hinaus durch Variation der jeweiligen Struktur von Anion und Kation sowie durch geschickte Kombination verschiedener Anionen mit verschiedenen Kationen aus einem mittlerweile doch umfangreichen Synthesepool an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Eine konservative Abschätzung der Anzahl möglicher und synthetisierbarer ILs geht von mehreren Milliarden aus [Bak05]. ILs werden daher auch oftmals als *Designer Solvents* bezeichnet.

Vor allem die außerordentlich große elektrochemische Stabilität bei guter ionischer Leitfähigkeit hat diese Substanzklasse für Elektrochemiker interessant gemacht. Elektrochemische Umsetzungen in ILs (Elektrosynthese) [Buz04, Hap08] und das Verhalten von ILs als Lösungsmittel für elektroanalytische Experimente [Buz04, Zha05] sind ebenso grundlegend untersucht worden wie die Abscheidung von edlen und unedlen Metallen sowie Halbleitermaterialien aus ILs [z.B. End03, End06, End10, Frey08, Mac10, Pan07]. Auch der Einsatz als Elektrolyte in (elektrochemischen) Energiespeichermitteln wie Superkondensatoren [Brug04, Sil12, Sim08] oder Akkumulatoren [Lew09, Sro12] ist häufig diskutiert und erprobt worden. Darüber hinaus finden ILs, bisher allerdings nur im Labor, Verwendung als Elektrolyte in Farbstoffsolarzellen [Grä07, Grä09, Pap96] und in Feldeffekt-Doppelschicht-Transistoren [Yuan09, Yuan10].

Gleichwohl diese Anwendungen so verschieden erscheinen, ist ihnen, sofern ILs oder Lösungen von ILs in organischen Lösungsmitteln als Elektrolyte verwendet werden, eines gemeinsam. Die Dynamik der Prozesse, die sich in der Phasengrenzschicht zwischen der IL (= ionisch leitende Phase) und den Elektroden (= elektronisch leitende Phase) abspielen, sowie die Struktur der Phasengrenzschicht selbst spielen eine enorme Rolle. Anhand zweier eindrucksvoller Beispiele soll dies gezeigt werden.

Endres et al. haben in ihren Arbeiten gezeigt, dass sowohl edle Metalle, wie Pd oder Cu, relativ unedle Metalle, wie Al oder Mg, Metalllegierungen, wie Al-Mn-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung, sowie Halbleitermaterialien, wie Si oder Ge, aus ILs durch elektrochemische Abscheidung gewonnen werden können [Bor06, End03, Zei07]. Dabei ist hervorzuheben, dass diese Materialien je nach Experimentführung in nano- oder mikrokristalliner Form erhalten werden können, was insofern von großem Interesse ist, da die

Seite | 2

Härte und Korrosionsbeständigkeit dieser Materialien in der Regel mit abnehmender Partikelgröße zunehmen [End03]. Die Abscheidung von Al aus ILs hat dabei gezeigt, dass die Partikelgröße bei sonst gleichen Bedingungen bezogen auf Konzentration der reaktiven Spezies, Badtemperatur sowie Spannung und Stromdichte signifikant durch die Wahl der IL beeinflusst werden kann [Zei06]. So konnten aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (kurz: [EMIm]TFSI) relativ grobe, würfelförmige Partikel mit einer Größe von wenigen Mikrometern erhalten werden, wobei die Partikelgröße mit zunehmender Badtemperatur ebenfalls stark zunahm. Aus 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluoromethansulfonyl)imid (kurz: [Pyr_{1,4}]TFSI) wurden dagegen feine, nanokristalline Al-Partikel erhalten. Auch bei der elektrochemischen Abscheidung von Ta aus Lösungen von TaF₅ aus diesen beiden ionischen Flüssigkeiten zeigten sich Unterschiede. Aus [Pyr_{1,4}]TFSI ließ sich elementares Ta abscheiden, wohingegen aus [EMIm]TFSI nicht-stöchiometrische TaF_x-Spezies erzeugt werden konnten [Bor09]. Diese und weitere Beobachtungen werden in einem Übersichtsartikel geschildert und kritisch diskutiert [End10]. Dabei gehen Endres et al. unter anderem auf die Rolle von „Solvatschichten“ ein, die sich infolge der Wechselwirkung der Ionen untereinander und zwischen Ionen und den Oberflächenatomen der Elektrode ausbilden. So bilden sich zwischen [Pyr_{1,4}]TFSI und einer Au(111)-Oberfläche potentialabhängig fünf Solvatschichten aus, während zwischen [EMIm]TFSI und Au(111) mittels *in-situ* atomic force microscopy (kurz: *in-situ* AFM) bis zu drei Solvatschichten gefunden werden konnten. Ferner ist das [Pyr_{1,4}]⁺-Ion viermal stärker an die Oberfläche „gebunden“ als das [EMIm]⁺-Ion. Diese Unterschiede in den Wechselwirkungen und der Struktur der Phasengrenzschicht zwischen IL und Elektrode haben sehr wahrscheinlich einen signifikanten Einfluss auf die Kinetik der Metallabscheidung und könnten die oben genannten Beobachtungen erklären. Die Autoren kamen daher zu folgendem Schluss [End10]: *„We summarize that there is substantial evidence that the solvation layers of ionic liquids influence electrochemical reactions. In our opinion, a fundamental knowledge of the interface reactions in ionic liquids is now required. A focus should from our point of view be set on the investigation of these solvation layers of different liquids under electrochemical conditions, as well as on the influence of solutes, cosolvents and temperature on them. In our opinion such experiments are necessary to better understand the influence of ionic liquids on electrochemical and other interface reactions.“*

Weitere Beispiele für die Relevanz der Struktur und Dynamik der Phasengrenze zwischen ILs und Elektrodenoberflächen finden sich im Bereich der elektrochemischen Superkondensatoren. Hier stellen viele ILs aufgrund ihres breiten elektrochemischen Stabilitätsbereichs, welcher bei manchen ILs bis zu 5 V umfassen soll, sehr interessante Alternativen für die konventionellen Elektrolyte auf Basis von Acetonitril (kurz: ACN) dar. Denn die Energie, die im Feld eines Superkondensators gespeichert wird, ist proportional zum Quadrat der Spannung, welche angelegt werden kann. Chmiola et al. haben einen weiteren, unerwarteten Effekt entdeckt: Die flächenbezogene, spezifische Kapazität eines Superkondensators nimmt, wie nach der klassischen Theorie zu erwarten, zunächst mit abnehmender Größe der Mikroporen ab, um für Porengrößen, die kleiner als der Radius der solvatisierten Ionen aber größer als der Radius der Ionen selbst sind, schließlich enorm anzusteigen [Chm06]. Dabei wird angenommen, dass die Ionen samt Solvathülle im Feld verzerrt werden und ihre Solvathülle abstreifen können, wodurch auch kleinste Poren

zugänglich werden [Chm08]. Die Zunahme der Kapazität setzten die Autoren dabei in Beziehung zur Energie, die für die Desolvatisierung der Ionen benötigt wird. Ebenfalls scheint die Abnahme der relativen Dielektrizitätszahl ϵ_r in solch kleinen Räumen einen Einfluss zu haben. Für ihre Studien verwendeten sie zunächst Lösungen von Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (kurz: [TEA]BF₄) in ACN. Sie untermauerten jedoch die Resultate dieser Experimente, indem sie analoge Beobachtungen mit der reinen IL [EMIm]TFSI als Elektrolyten machten [Lar08]. Die erstaunlichen Ergebnisse veranlassten in der Folge andere Forschergruppen, Theorien zu entwickeln, um diesen Anstieg der Kapazität bei sehr kleinen Porendurchmessern zu erklären und um die Frage zu beantworten, wie groß die flächenbezogene, spezifische und die volumetrische Kapazität bei solchen Systemen generell werden können [Hua08, Kon11, Ski11]. Allerdings sind die Arbeiten von Chmiola et al. nicht unumstritten. So zeigten Centeno et al., dass die beobachtete Kapazitätzunahme für Porengrößen im Bereich der Radien der solvatisierten Ionen bzw. der Ionen selbst (ILs) wahrscheinlich auch auf einen trivialen, aber folgenschweren Fehler zurückgeführt werden kann [Cen11]. Centeno et al. erhielten für 28 verschiedene poröse Kohlenstoffe mit Porengrößen zwischen 0,7 nm und 15 nm unter Verwendung einer Lösung von [TEA]BF₄ in ACN der Konzentration 1 mol/L eine relativ konstante flächenbezogene spezifische Kapazität von 9 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Im Gegensatz zu den Beobachtungen durch Chmiola et al. [Chm06, Chm08, Lar08] ließen sich keine Hinweise für eine signifikante Zunahme dieser Größe für Porengrößen kleiner als 1 nm finden. Dies führten die Autoren darauf zurück, dass sie zur Ermittlung der zugänglichen Oberfläche S_{tot} nicht wie Chmiola et al. die über das BET-Verfahren ermittelbare Größe S_{BET} , sondern Oberflächen verwendeten, die sie entweder über die Messung von Immersions-Enthalpien von Tetrachlormethan (CCl₄), Benzol (C₆H₆) oder über Anwendung der Dichtefunktionaltheorie, DFT, erhalten hatten. Das BET-Verfahren liefere für Porengrößen kleiner 0,9 nm zu kleine und für Porengrößen zwischen 0,9 nm und 4 nm zu große Werte für die Oberfläche. Nichtsdestotrotz konnten bisher sowohl die Struktur als auch die Dynamik der Grenzfläche zwischen den Elektrolyten, unter anderem auch ILs, und Kohlenstoffelektroden, insbesondere in kleinen Poren, die nicht wesentlich größer als die Ionen selbst sind, nicht endgültig aufgeklärt werden.

Die oben geschilderten interessanten Beobachtungen im Bereich der Metall- und Halbleiterabscheidung aus ILs und im Bereich der elektrochemischen Superkondensatoren sind nur wenige ausgewählte Beispiele, die zeigen, wie relevant Untersuchungen der Struktur und Dynamik der Phasengrenzfläche zwischen Elektrolyten (z.B. ILs) und Elektrodenoberflächen für elektrochemische Applikationen sind. Schmickler und Santos definieren in ihrem vor kurzem erschienenen Lehrbuch sogar die Elektrochemie selbst über die Phasengrenzfläche zwischen Elektrolyten und Elektroden [Schm10]: „[Electrochemistry can be defined] *as the study of structures and processes at the interface between an electronic conductor (the electrode) and an ionic conductor (the electrolyte)* [...]”

Das Ziel meiner Arbeit war es schließlich, die Möglichkeiten komplementärer Methoden, wie temperatur- und potentialabhängige Untersuchungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (kurz: EIS), *in-situ* scanning tunneling microscopy (kurz: *in-situ* STM; durchgeführt von unseren Kooperationspartnern an der TU Clausthal), und *in-situ* AFM (durchgeführt von unseren Partnern an der University of Newcastle/Australien), zu

kombinieren, um darüber die Struktur und Dynamik die Phasengrenzfläche IL|Elektrode besser zu verstehen. Als Modell-ILs wurden die in hochreiner Form vorliegenden Substanzen 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat (kurz: [EMIm]FAP), sowie 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat (kurz: [Pyr_{1,4}]FAP) gewählt und als Elektrode die leicht sowie mit sehr guter Reproduzierbarkeit präparierbare (111)-Ebene von einkristallinem Au. Zudem wurden die hier vorgestellten Untersuchungen auch durch Vorarbeiten motiviert, bei welchen die Phasengrenzflächen zwischen den ILs [EMIm]TFSI sowie [Pyr_{1,4}]TFSI und polykristallinem Pt mittels EIS studiert worden waren [Drü10]. Es zeigte sich hierbei, dass abhängig vom Elektrodenpotential E (beziehungsweise $\Delta\phi$, Nomenklatur in der Veröffentlichung) gegenüber der eingesetzten Pt-Pseudoreferenz (kurz: Pt-pRE) zwei unterschiedlich schnelle kapazitive Prozesse zu beobachten sind. Auf einer Zeitskala von wenigen Millisekunden wird zunächst die Phasengrenzschicht über den Volumenwiderstand aufgeladen, um die Überschussladung auf der Elektrode zu kompensieren. Die Relaxationsstärke ΔC_I (beziehungsweise C_{dl} , Nomenklatur in der Veröffentlichung) dieses vor allem durch elektrostatische Wechselwirkungen getriebenen Prozesses lässt sich an einem leicht nicht-idealen Plateau des Realteils der komplexen differentiellen Kapazität, $C'(\nu)$, im Frequenzbereich von ca. 1 kHz bis 10 Hz ablesen. Im Frequenzbereich kleiner als 10 Hz erfolgt dann ein weiterer, starker Anstieg von $C'(\nu)$, welcher auf einen zusätzlichen, langsamen kapazitiven Prozess hindeutet. Dieser wurde als Adsorption von Ionen über spezifische, chemische Wechselwirkungen mit den Pt-Atomen der Elektrodenoberfläche interpretiert. Zudem zeigten Auftragungen der Relaxationsstärke ΔC_I des schnellen kapazitiven Prozesses gegen E eine starke Hysterese: Sowohl der Kurvenverlauf als auch die Werte $\Delta C_I(E)$ hängen vom Startpotential und von der Richtung, in welche das Elektrodenpotential verändert wird, ab. Dieser Hysterese-Effekt wurde auf die Existenz der zusätzlich auftretenden, langsamen kapazitiven Prozesse zurückgeführt, welche wahrscheinlich die Elektrodenoberfläche stets, auch während der Messung, verändern und dafür sorgen, dass die Grenzfläche sich (noch) nicht im Gleichgewicht befindet. Über ähnliche Effekte haben bereits zuvor Lockett et al. berichtet [Loc08] und auch spätere Messungen von Gore et al. an der Grenzfläche zwischen polykristallinem Au (kurz: Au_{poly}) und der IL 1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluoromethansulfonat (kurz: [BMIm]OTf) [Gor10] bestätigten diese Beobachtung.

Bevor die Ergebnisse der umfassenden Folgestudie vorgestellt werden, sind in den nächsten Abschnitten zunächst die wesentlichen Fortschritte, die unter dem Einsatz unterschiedlicher Methoden im Bereich der Untersuchung der Phasengrenzfläche zwischen ILs und verschiedenen Elektrodenmaterialien in den letzten Jahren erzielt worden sind, zusammenfassend dargestellt, um den Stand der Forschung aufzuzeigen.

1.2 STAND DER FORSCHUNG: STRUKTUR UND DYNAMIK DER PHASENGRENZFLÄCHE ZWISCHEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN UND ELEKTRONENLEITERN

1.2.1 THEORETISCHE ARBEITEN

In diesem Abschnitt sollen moderne theoretische Ansätze vorgestellt werden, welche sich mit der Beschreibung der Phasengrenzschicht zwischen ILs und Elektroden beschäftigen. Diese Modelle stellen Weiterentwicklungen klassischer Konzepte dar, die seit Ende des 19. Jahrhunderts vor allem für die Grenzfläche zwischen wässrigen Elektrolyten und Metallelektroden entwickelt worden sind. Daher wird in diesem Abschnitt der Versuch unternommen, den schrittweisen Fortschritt ausgehend von dem klassischen Stern-Modell chronologisch darzustellen. Der Betrachtung der älteren Ansätze liegen dabei die entsprechenden Kapitel in den Lehrbüchern von Schmickler und Santos [Schm10], Bockris und Reddy [Boc73] sowie Wedler [Wed04] zugrunde. Detailliertere Einblicke vor allem in die Weiterentwicklung klassischer Modelle bieten zahlreiche Reviews zu diesem Thema. Erwähnt seien hier die Artikel von Schmickler und Henderson [Schm86], Parsons [Par90], Guidelli und Schmickler [Gui00] und Kolb [Kolb01].

STRUKTUR DER PHASENGRENZFLÄCHE. Die Phasengrenzschicht zwischen verdünnten (wässrigen) Elektrolyten und geladenen Metallelektroden wird mit Hilfe des Stern-Modells in den meisten Fällen hinreichend gut beschrieben [Ste24], welches die älteren von Helmholtz [Hel79] sowie Gouy [Gou10] und Chapman [Cha13] entwickelten Ansätze kombiniert. In diesem klassischen Bild lässt sich die Phasengrenzschicht in mehrere Bereiche einteilen. Direkt vor der geladenen Elektrodenoberfläche, die als planar und unendlich ausgedehnt betrachtet wird, existiert eine starre helmholtz-artige Schicht, welche sich wiederum aus einer inneren und äußeren Schicht zusammensetzt. Auf die starre helmholtz-artige Schicht folgt eine diffuse Schicht (Abbildung 2 aus [Dri09]).

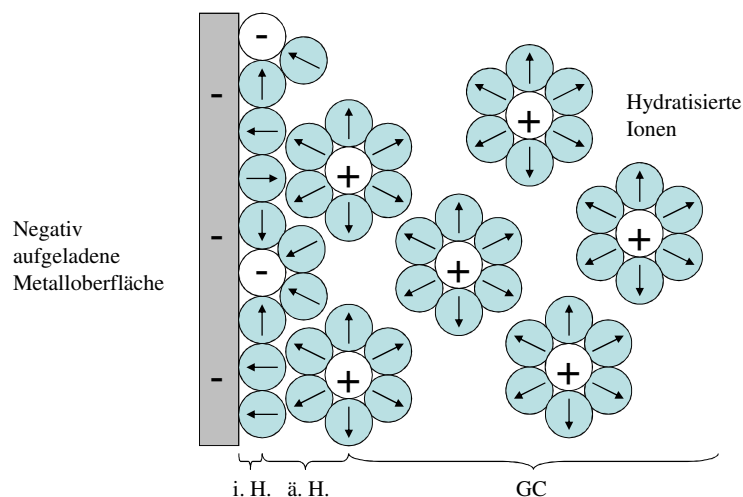


Abbildung 2 [Dri09]: Stern-Modell der Phasengrenzschicht zwischen einer negativ aufgeladenen Metallelektrode und einem Elektrolyten, hier am Beispiel einer wässrigen Lösung eines 1:1-Salzes gezeigt. Direkt an der Elektrode formiert sich eine innere Helmholtz-Schicht (i. H.). Diese wird gefolgt von einer äußeren Helmholtz-Schicht (ä. H.) und einer diffusen Schicht (GC), die über den Gouy-Chapman-Ansatz beschrieben werden kann.

In der inneren Helmholtz-Schicht sind vor allem im Feld ausgerichtete Solvensmoleküle, aber auch spezifisch adsorbierte Ionen vorzufinden. Spezifisch adsorbierte Ionen haben den Teil ihrer Solvathülle verloren, der der Elektrodenoberfläche zugewandt ist, um mit den Oberflächenatomen in Wechselwirkung zu treten. Da die freie Solvatationsenthalpie in polaren Lösungsmitteln bei Anionen in der Regel niedriger ausfällt als bei Kationen, sind es vor allem Anionen, die spezifisch adsorbieren können [Schm10]. Denn die für den Abbau eines Teils der Solvathülle benötigte Energie muss durch die infolge der Wechselwirkung der Ionen mit den Oberflächenatomen frei werdende Energie überkompensiert werden, damit dieser Prozess freiwillig abläuft. In der wässrigen Elektrochemie wurde zum Beispiel die spezifische Adsorption von Cl^- , Br^- , und I^- vielfach nachgewiesen [Che99, Ker02, Nev06a, Nev06b, Paj96, Paj97, Paj08]. Die Werte für die freien Solvatationsenthalpien von Rb^+ und Cs^+ lassen vermuten, dass auch diese Kationen spezifisch adsorbieren können [Schm10]. Im Allgemeinen steigt die Tendenz zur spezifischen Adsorption, je weicher die Ionen sind. Die Ionen können dabei auch die gleiche Ladung wie die Elektrodenoberfläche tragen, sofern die attraktive spezifische Wechselwirkung die repulsive elektrostatische Wechselwirkung überkompensiert. Diese spezifischen Wechselwirkungen können van-der-Waals-artig sein, aber auch ein partieller Elektronentransfer ist wahrscheinlich. Hierbei können die Ionen wie Liganden wirken und an die Oberflächenatome koordinieren. Die Asymmetrie dieser Wechselwirkung führt zu einem Tauziehen zwischen den Ionen auf Elektrolytseite und den Atomen der nächsten Atomlagen um die Oberflächenatome, wobei potentialabhängig sogar Oberflächenatome oxidiert und/oder herausgelöst werden können. Der Mechanismus könnte ähnlich demjenigen sein, welcher für die Oxidation von Cu durch auf Cu(111) adsorbierte Porphyrin-Derivate im UHV gefunden wurde [Xia12]. Alternativ kann, ebenfalls potentialabhängig, auch ein Übergang von einer Chemisorption hin zu einer „echten“ chemischen Bindung geschehen [Che99].

Die äußere Helmholtz-Schicht dagegen wird in der Regel durch Ionen gebildet, die entgegengesetzt zur Elektrodenoberfläche geladen sind und durch starke, attraktive Coulomb-Wechselwirkungen in dieser Schicht gehalten werden. Für den Fall, dass in der inneren Helmholtz-Schicht Ionen mit einer Ladung umgekehrten Vorzeichens verglichen mit der Ladung der Elektrode spezifisch adsorbiert sind (Gegenionen), kann allerdings die Ladung der Elektrode überkompensiert werden, was dazu führt, dass dann in der äußeren Helmholtz-Schicht Ionen vorzufinden sind, deren Ladung das gleiche Vorzeichen wie diejenige der Elektrode trägt (Co-Ionen). Dieser Effekt wird in der Literatur als *overscreening* [Rov86] bezeichnet.

In den folgenden Betrachtungen soll der Einfluss der spezifischen Adsorption außer Acht gelassen werden. Ferner wird eine vereinfachte Variante des Stern-Modells betrachtet, bei welchem keine Aufteilung der Helmholtz-Schicht in eine innere und eine äußere Schicht vorgenommen wird. Es liegt nur eine starre Schicht an solvatisierten Gegenionen in direkter Nachbarschaft zur geladenen Elektrodenoberfläche vor. Die Helmholtz-Schicht kann in diesem vereinfachten Stern-Modell wie ein Plattenkondensator mit festem, potentialunabhängigem Plattenabstand behandelt werden. Eine wichtige Kenngröße eines Plattenkondensators ist seine integrale Kapazität K . Diese ist abhängig von dem Abstand d der Platten zueinander, deren Oberfläche A sowie der relativen Permittivität ϵ_r des Mediums

zwischen den Platten und gibt an, welche Ladung Q bei Anlegen einer äußeren Spannung U in dem System gespeichert werden kann (Gleichung 1a). Bei der Helmholtz-Schicht werden der Plattenabstand d_H und damit die integrale Kapazität K_H durch den Radius eines solvatisierten Gegenions $r_{L_{solv}}$ bestimmt (Gleichung 1b). Es kann gezeigt werden, dass das elektrische Potential innerhalb der Helmholtzschicht linear abfällt.

$$K = \frac{Q}{U}$$

(Gl. 1a) *Halbzelle:*

$$K = \left. \frac{q}{\Delta\varphi} \right|_{p,T} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d}$$

(Gl. 1b)

$$K_H = \left. \frac{q}{\Delta\varphi_H} \right|_{p,T} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,H} \cdot \frac{A}{d_H}$$

q steht für die Ladung auf der Elektrode, φ für das innere elektrische Potential der Elektrode, $\Delta\varphi$ für die Differenz zwischen dem inneren elektrischen Potential der Elektrode und dem elektrischen Potential im Innern der angrenzenden Phase (= Elektrolyt) und $\Delta\varphi_H$ für den Teil von $\Delta\varphi$, der in der Helmholtz-Schicht abfällt. T ist die absolute Temperatur und p ist der Druck. $\varepsilon_{r,H}$ ist die relative Permittivität der Helmholtz-Schicht, ε_0 ist die Vakuumpermittivität und A stellt die Oberfläche der Elektrode dar.

An dieser Stelle ist eine kurze Definition verschiedener Potentiale und Potentialdifferenzen, die zustande kommen, wenn zwei Phasen miteinander in Kontakt gebracht werden, angebracht. Das innere elektrische Potential φ einer Phase wird als Galvani-Potential bezeichnet. Es ergibt sich als Summe von Oberflächenpotential χ und äußerem Potential (= Volta-Potential) ψ [Boc73, Moo83, Wed04]. Während sich χ prinzipiell messen lässt, sind weder φ noch ψ experimentell bestimmbare Größen. Die Differenz zwischen den inneren elektrischen Potentialen $\Delta\varphi$ zweier in Kontakt stehender Phasen wird als Galvani-Spannung bezeichnet. Handelt es sich dabei um eine Elektrode (Phase 1), die mit einem Elektrolyten (Phase 2) in Kontakt steht, wird $\Delta\varphi$ auch Halbzellpotential genannt. Ebenso wie die Galvani-Potentiale von Elektrode und Elektrolyt lässt sich auch die Galvani-Spannung dieser Halbzelle experimentell nicht bestimmen. Jedoch sind Unterschiede zwischen den Galvani-Spannungen zweier Halbzellen messbar, wenn für die Kontaktierung der Elektroden jeweils das gleiche Metall verwendet wird. Der Unterschied wird als Klemmspannung oder Zellspannung E (manchmal auch ΔE) bezeichnet. Da in diesem Abschnitt im Rahmen der theoretischen Überlegungen im Wesentlichen nur die Grenzfläche zwischen einer Elektrode und dem Elektrolyten betrachtet wird, ist die Galvani-Spannung ebenfalls eine relevante Größe. Später im Experimententeil wird dagegen ausschließlich die Zellspannung betrachtet. Bei vielen Experimenten wird ein so genannter 3-Elektrodenaufbau verwendet. Hier wird statt der Zellspannung zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode die Differenz zwischen der Galvani-Spannung der Referenzhalbzelle (= Referenzelektrode) und der Galvani-Spannung der betrachteten Halbzelle (= Arbeitselektrode) in den Fokus gerückt. Diese Größe wird als Elektrodenpotential bezeichnet. Um die Darstellung der Zusammenhänge und einen Vergleich

zwischen den theoretischen Modellen und den Ergebnissen von Experimenten zu vereinfachen, wird auch in diesem Abschnitt ausschließlich der Begriff „Elektrodenpotential“ verwendet. Dabei handelt es sich um das Potential der Elektrode in Bezug auf das Potential des Elektrolyten, also um die Galvani-Spannung der Halbzelle beziehungsweise das Halbzellpotential.

Nach dieser kurzen Anmerkung nun wieder zurück zu der Betrachtung der Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt nach dem Stern-Modell: An dieser Stelle und auch in den folgenden Betrachtungen wird bereits eine spätere Korrektur des Helmholtz-, des Gouy-Chapman- und damit auch des Stern-Modells vorweggenommen, die auf Conway et al. sowie Brodowsky und Strehlow zurückzuführen ist [Bro59, Con51]: die relative Permittivität ϵ_r zeigt eine starke Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration der Ionen an dem jeweiligen Ort, weshalb generell innerhalb der Phasengrenzschicht zwischen einem Elektrolyten und einer geladenen Elektrode nicht der Wert des Elektrolytvolumens $\epsilon_{r,\infty}$ verwendet werden kann. Ferner variiert die Feldstärke auch signifikant innerhalb der einzelnen „Gebiete“ der Phasengrenzschicht und zeigt somit eine Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Daher müssen für die Helmholtz-Schicht sowie die diffuse Schicht jeweils eigene (gemittelte) relative Permittivitäten gewählt werden.

Auf die starre Helmholtz-Schicht folgt im Stern-Modell eine diffuse Gouy-Chapman-analoge Raumladungszone, in welcher Ionen, die entgegengesetzt zur Elektrodenoberfläche geladen sind, im Überschuss vorliegen. Die Konzentrationsprofile der Ionen unterliegen dabei in diesem Modell einer Boltzmann-Verteilung (Gleichung 2).

$$\begin{aligned} c_+(x) &= c_\infty \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \Delta\varphi_{GC}(x)}{k_B \cdot T}\right) \\ c_-(x) &= c_\infty \cdot \exp\left(\frac{e \cdot \Delta\varphi_{GC}(x)}{k_B \cdot T}\right) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2})$$

$c_+(x)$ ist die Konzentration der Kationen im Abstand x zur Helmholtz-Schicht, $c_-(x)$ ist die entsprechende lokale Konzentration der Anionen, c_∞ ist die Konzentration des Elektrolyten im Volumen. $\Delta\varphi_{GC}$ kennzeichnet den Anteil der Potentials, der in der diffusen Schicht abfällt [Wed04]. Diese Größe wird oftmals auch Zeta-Potential ζ genannt. $\Delta\varphi_{GC}(x)$ ist der Wert, auf den $\Delta\varphi_{GC}$ in einem Abstand x zur Helmholtz-Schicht abgefallen ist, wobei dieser Wert aufgrund der Annahme einer unendlich ausgedehnten Elektrode überall in diesem Abstand gleich ist und daher eine Äquipotentialfläche vorliegt. e steht für die Elementarladung und k_B für die Boltzmann-Konstante.

Die diffuse Schicht kann wie ein Kondensator mit einem potential-, konzentrations- und temperaturabhängigen Plattenabstand behandelt werden. Die integrale Kapazität K_{GC} dieses Kondensators ist somit ebenfalls eine Funktion des Potentials, der Elektrolytkonzentration und der Temperatur (Gleichung 3). Der Plattenabstand und damit die integrale Kapazität werden durch die Debyelänge λ_D bestimmt, welche bei gegebenen Bedingungen (Elektrolytkonzentration, Temperatur) die Lage des Ladungsschwerpunktes in der diffusen Schicht beschreibt.

$$\begin{aligned}
 K_{GC} &= \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,GC} \cdot \frac{A}{\lambda_D} \cdot \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{e \cdot \Delta \varphi_{GC}} \cdot \sinh \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \\
 (Gl. 3) \quad &= C_D \cdot \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{e \cdot \Delta \varphi_{GC}} \cdot \sinh \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \\
 \text{mit } \lambda_D &= \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,GC} \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot N_A \cdot e^2 \cdot I}}, \text{ wobei } I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i
 \end{aligned}$$

$\varepsilon_{r,GC}$ ist die relative Dielektrizitätszahl der diffusen Schicht, C_D die Debye-Kapazität, N_A die Avogadro-Konstante, I die Ionenstärke des Elektrolyten, z_i die Ladungszahl der ionischen Spezies i und c_i die Volumenkonzentration dieser Spezies.

Aus Gleichung 3 wird ersichtlich, dass die integrale Kapazität der diffusen Schicht bei einem Potential $\Delta \varphi_{GC} = 0$ den Wert Null annimmt. Das zugehörige gegenüber einer Referenzelektrode messbare Elektrodenpotential E_{pzc} wird als Potential am Ladungsnullpunkt beziehungsweise als Nullladungspotential (engl. *potential of zero charge*, kurz: *pzc*) bezeichnet. Diese Größe ist für die jeweilige Grenzschicht zwischen einer bestimmten Elektrode und einem Elektrolyten sowie für die Dichte der Atome an der Elektrodenoberfläche charakteristisch, wenn die Ionen des Elektrolyten nicht spezifisch adsorbieren. Sie hängt sowohl von der Austrittsarbeit des Metalls, Φ_M , von der Austrittsarbeit der bei der Messung eingesetzten Referenzelektrode, Φ_{Ref} , als auch von den sich durch den Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt ergebenden Änderungen der Dipolpotentiale auf Elektroden- und Elektrolytseite, $\delta\chi_M$ und $\delta\chi_{Solv}$, ab (Gleichung 4) [Schm96].

$$(Gl. 4) \quad E_{pzc} = \frac{1}{e} \cdot (\Phi_M - \Phi_{Ref}) + \delta\chi_M - \delta\chi_{Solv}$$

Nochmals sei an dieser Stelle Folgendes erwähnt: Gleichung 3 ist in dieser Form für die in diesem Abschnitt getätigten theoretischen Betrachtungen geeignet. Bei der Diskussion experimentell erhaltender Werte wird statt des Halbzellpotentials das gegenüber einer Referenzelektrode messbare Potential der Elektrode E bezogen auf E_{pzc} betrachtet.

Das elektrische Potential fällt innerhalb der diffusen Schicht exponentiell ab und der reziproke Wert der integralen Kapazität K_{GC} addiert sich mit dem reziproken Wert der integralen Kapazität K_H der helmholtz-analogen Schicht zur reziproken integralen Gesamtkapazität K_{Int} der Phasengrenzschicht (Gleichung 5).

$$\begin{aligned}
 (Gl. 5) \quad \frac{1}{K_{Int}} &= \frac{1}{K_H} + \frac{1}{K_{GC}} = \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot A} \cdot \left[\frac{d_H}{\varepsilon_{r,H}} + \frac{\lambda_D}{\varepsilon_{r,GC}} \cdot \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{e \cdot \Delta \varphi_{GC}} \cdot \sinh \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \right)^{-1} \right] \\
 \Leftrightarrow K_{Int} &= \varepsilon_0 \cdot A \cdot \left[\frac{d_H}{\varepsilon_{r,H}} + \frac{\lambda_D}{\varepsilon_{r,GC}} \cdot \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{e \cdot \Delta \varphi_{GC}} \cdot \sinh \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \right)^{-1} \right]^{-1}
 \end{aligned}$$

Eine weitere fundamentale Größe, um die bisher geschilderten und die folgenden Modelle letztendlich auf ihre Gültigkeit hin überprüfen zu können, ist neben der integralen Kapazität

K_{Int} die differentielle Kapazität C_{Int} der Phasengrenzschicht. Diese ist experimentell leicht zugänglich und beschreibt die Änderung der Ladung auf der Elektrode mit der Änderung des Halbzellpotentials (Theorie) beziehungsweise mit der Änderung des auf eine Referenzelektrode bezogenen Elektrodenpotentials (Experiment). Die integrale Kapazität K_{Int} ist dagegen über die bei einer bestimmten Galvani-Spannung beziehungsweise bei einem bestimmten Elektrodenpotential in der Phasengrenzschicht gespeicherte Ladung bestimmt (Gleichung 1a und Gleichung 6). Kapazitäten, die mittels EIS sowie Zyklovoltammetrie (kurz: CV) gemessen werden, sind differentielle Kapazitäten.

$$(Gl. 6) \quad \begin{array}{l} K_{Int} = \frac{q}{\Delta\phi} \Big|_{p,T} \quad \text{vs.} \quad C_{Int} = \frac{dq}{d\Delta\phi} \Big|_{p,T} \quad (Theorie) \\ \text{beziehungsweise} \\ K_{Int} = \frac{q}{E} \Big|_{p,T} \quad \text{vs.} \quad C_{Int} = \frac{dq}{dE} \Big|_{p,T} \quad (Experiment) \end{array}$$

Eine Gegenüberstellung der Ausdrücke für die differentiellen und für die integralen Kapazitäten der starren Helmholtz-Schicht, der diffusen Gouy-Chapman-analogen Schicht sowie der gesamten Phasengrenzschicht gemäß dem Stern-Modell wird in Tabelle 1 vorgenommen. Es sei erwähnt, dass sich die Ausdrücke für die integrale und die differentielle Kapazität der Helmholtz-Schicht entsprechen, solange die Aufteilung der Helmholtz-Schicht in eine innere und eine äußere Schicht sowie die spezifische Adsorption keine Berücksichtigung finden. Der Ausdruck für den Fall, dass beides berücksichtigt wird, ist etwas komplizierter und auf eine detaillierte Behandlung soll hier nicht eingegangen werden. Diese findet sich in dem von Bockris und Reddy herausgegebenen Lehrbuch [Boc73] sowie in meiner Diplomarbeit [Drü09].

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Ausdrücke für die integralen und die differentiellen Kapazitäten der starren Helmholtz-Schicht und der diffusen Gouy-Chapman-Schicht.

Integrale Kapazität	Differentielle Kapazität
Starre Helmholtz-Schicht (keine Aufteilung in innere und äußere Schicht, keine spezifische Adsorption)	
$K_H = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{r,H} \cdot \frac{A}{d_H}$	$C_H = K_H$
Diffuse Gouy-Chapman-Schicht	
$K_{GC} = C_D \cdot \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{e \cdot \Delta\phi_{GC}} \cdot \sinh\left(\frac{e \cdot \Delta\phi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)$	$C_{GC} = C_D \cdot \cosh\left(\frac{e \cdot \Delta\phi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)$
Stern-Modell	
$K_{Int} = \left(\frac{1}{K_H} + \frac{1}{K_{GC}}\right)^{-1}$	$C_{Int} = \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}\right)^{-1}$

Die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht wird oft herangezogen, um die Vorhersagen von Theorien mit den experimentellen Befunden zu vergleichen. In Abbildung 3 ist für drei wässrige Natriumchlorid-Lösungen verschiedener Konzentration die nach dem Stern-Modell zu erwartende differentielle Kapazität C_{Int} gegen $\Delta\phi_{GC}$ aufgetragen, wobei auch der Beitrag C_{GC} durch die Gouy-Chapman-analoge diffuse Schicht abgebildet wird. Die spezifische Adsorption von Cl^- wird hier nicht berücksichtigt.

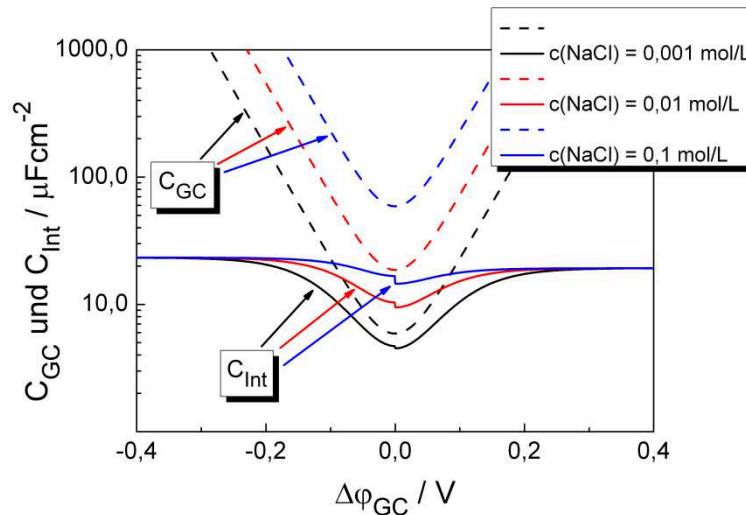


Abbildung 3: Abhängigkeit von C_{GC} sowie C_{Int} (nach dem Stern-Modell berechnet) von $\Delta\phi_{GC}$ für drei wässrige Lösungen von NaCl der Konzentrationen $c = 0,001$ mol/L, $c = 0,01$ mol/L und $c = 0,1$ mol/L. Es wurde bei der Berechnung angenommen, dass für $\Delta\phi_{GC} < 0$ V in der Helmholtz-Schicht Na^+ -Ionen vorliegen, während für $\Delta\phi_{GC} > 0$ V diese Schicht durch Cl^- -Ionen gebildet wird. Hierdurch kommt der „Sprung“ in $C_{Int}(\Delta\phi_{GC})$ bei $\Delta\phi_{GC} = 0$ V zustande. Folgende Werte wurden für die einzelnen Parameter verwendet [Con51, Mar88]: $\epsilon_{r,H} = 10$, $\epsilon_{r,GC} = 50$, $r_{Kation_Solv} = d_H$, $\Delta\phi_{GC} < 0$ V = 0,24 nm, $r_{Anion_Solv} = d_H$, $\Delta\phi_{GC} \geq 0$ V = 0,32 nm.

Die differentielle Kapazität der diffusen Schicht zeigt bei $\Delta\phi_{GC} = 0$ V ein ausgeprägtes Minimum. Bei der Analyse experimentell erhaltener Werte wird häufig versucht, verschiedene Minima in den gemessenen Kurven dem pzc zuzuordnen. Diese Vorgehensweise muss kritisch betrachtet werden, da dieser Zusammenhang nur für die Abwesenheit von spezifischer Adsorption gilt, was meistens nicht beachtet wird.

Aus Abbildung 3 wird ferner ersichtlich, dass im Stern-Modell der Beitrag zur Gesamtkapazität der Phasengrenzschicht durch den diffusen, gouy-chapman-analogen Teil nur für kleine Ionenkonzentrationen und auch nur in einem begrenzten Potentialbereich um das pzc herum eine Rolle spielt. Bereits bei Elektrolytkonzentrationen von 0,1 mol/L und generell bei $\Delta\phi_{GC} \geq \pm 0,2$ V wird die differentielle Kapazität nahezu durch den Beitrag der Helmholtz-Schicht bestimmt und ist damit potentialunabhängig. Die Ursache hierfür liegt darin, dass mit zunehmender Konzentration sowie zunehmendem Potential und damit auch größerem Potentialabfall in der diffusen Schicht die differentielle Kapazität der diffusen Schicht ebenfalls (stark) zunimmt. Da im Stern-Modell die starre Schicht und die diffuse Schicht jedoch als zwei in Reihe geschaltete Kondensatoren behandelt werden und sich die Kehrwerte der Einzelkapazitäten zum Kehrwert der Gesamtkapazität addieren, wird die Gesamtkapazität im Wesentlichen immer durch die kleineren Einzelbeitrag bestimmt.

Betrachtet man nun rückblickend die klassischen Modelle, so weist vor allem das relativ einfache Gouy-Chapman-Modell und damit aber auch das Stern-Modell, welches dieses inkorporiert, einige Schwächen auf, die insbesondere dann zum Tragen kommen, wenn höher bis stark konzentrierte Elektrolyte verwendet werden. Die häufig beobachtete Diskrepanz zwischen den Vorhersagen, die durch dieses Modell für die differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht getroffen werden, und den experimentell ermittelten Werten bei Einsatz stark konzentrierter Elektrolyte, z.B. auch bei Verwendung von ILs, lässt sich auf folgende Näherungen zurückführen:

- Die Ionen werden im Gouy-Chapman-Modell wie Punktladungen behandelt. Das Eigenvolumen bleibt faktisch unberücksichtigt. Dies führt dazu, dass mit steigender Elektrodenladung theoretisch immer weitere Gegenionen in der Phasengrenzschicht akkumuliert werden können (Gleichung 2). Die differentielle Kapazität steigt beim reinen Gouy-Chapman-Ansatz somit mit zunehmendem Elektrodenpotential exponentiell an (Tabelle 1 sowie Abbildung 3) und wird beim Stern-Modell bei hohen Elektrodenpotentialen durch die differentielle Kapazität der Helmholtz-Schicht begrenzt. Im Stern-Modell wird das Eigenvolumen senkrecht zur Elektrodenoberfläche künstlich durch die Annahme einer kompakten Schicht an Gegenionen mit konstanter Dicke berücksichtigt.
- Mit zunehmender Ionenkonzentration wird die Debyelänge λ_D immer kleiner (Gleichung 4) und kommt schnell in den Bereich der Durchmesser der vorliegenden Ionen. Im Beispiel von Abbildung 3 ergibt sich für eine wässrige NaCl-Lösung der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/L}$ bereits eine Debyelänge λ_D von nur noch circa $0,75 \text{ nm}$, was in etwa dem Durchmesser eines solvatisierten Cl^- -Ions entspricht [Mar88]. Physikalisch gesehen macht es wenig Sinn, von einer „diffusen Schicht“ zu sprechen, deren Abmessung gerade einmal das Vorhandensein eines solvatisierten Ions erlaubt. Wie bereits erwähnt, reduziert sich damit das Stern-Modell auch für hohe Konzentrationen auf eine starre helmholtz-analoge Schicht.
- Lokale Variationen des elektrischen Feldes, die durch inhomogene Ionen- und damit Ladungsverteilungen in direkter Nachbarschaft um ein Ion herum verursacht werden, werden vernachlässigt. Jedes Ion wechselwirkt mit einem gemittelten Feld. Dieser Ansatz wird als *mean-field ansatz* bezeichnet.
- Wechselwirkungen, die nicht elektrostatischer Natur sind, werden nicht berücksichtigt. Diese Näherung kann, je nach chemischer Natur der Ionen, ebenfalls zu großen Abweichungen von experimentell erhaltenen Daten zu theoretischen Vorhersagen führen.
- Der elektronische Beitrag zur differentiellen Kapazität durch eine Verschiebung der Elektronendichte im Elektrodenmaterial, bedingt durch eine Veränderung des Potentials, wird ebenfalls nicht erfasst.

Einige der hier genannten Punkte wurden bereits in Weiterentwicklungen des Gouy-Chapman-Modells behandelt. So trugen unabhängig voneinander Bikerman [Bik42], Freise [Fre52] sowie Eigen und Wicke [Eig54] dem Eigenvolumen der Ionen sowie der Solvensmoleküle Rechnung. Freise entwickelte dabei die Gouy-Chapman-Theorie weiter, wohingegen Eigen und Wicke sich mit den thermodynamischen Eigenschaften hochkonzentrierter Elektrolyte beschäftigten und die Debye-Hückel-Theorie korrigierten.

Freise sah dabei sowohl die Ionen als auch die Solvensmoleküle als starre Kugeln an. Eigen und Wicke erlaubten es den Hydrathüllen entgegengesetzt geladener Ionen, sich zu durchdringen, da die Orientierung der koordinierenden Wassermoleküle bei Anionen umgekehrt zu derjenigen bei Kationen ist [Drü09].

In Tabelle 2 werden die sich bei Anwendung des Freise-Modells ergebenden Ausdrücke für die integrale und die differentielle Kapazität K_{Fr} sowie C_{Fr} den entsprechenden Ausdrücken, welche aus der Gouy-Chapman-Theorie resultieren, gegenübergestellt. Dabei wird im Freise-Modell die Näherung getroffen, dass die molaren Volumina von Anionen, Kationen und Solvensmolekülen gleich groß sind und dass es sich um einen 1:1-Elektrolyten handelt, um die Problemstellung noch analytisch behandeln zu können. v_+ ist dabei das Molvolumen, welches den Kationen zur Verfügung steht, v_- analog dazu das Molvolumen der Anionen und v_0 das Molvolumen der Solvensmoleküle. c_+ steht für die Konzentration der Kationen im Volumen, c_- für die Konzentration der Anionen im Volumen und c_0 für die Konzentration der Solvensmoleküle.

Tab. 2: Gegenüberstellung der Ausdrücke für die integralen und die differentiellen Kapazitäten nach dem Gouy-Chapman-Modell und nach dem Freise-Modell.

Integrale Kapazität	Differentielle Kapazität
Diffuse Gouy-Chapman-Schicht	
$K_{GC} = C_D \cdot \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{e \cdot \Delta \varphi_{GC}} \cdot \sinh \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right)$	$C_{GC} = C_D \cdot \cosh \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right)$
Freise-Modell (1:1-Elektrolyt, $v_i = v_+ = v_- = v_0$)	
$K_{Fr} = C_D \cdot \frac{k_B \cdot T}{e \cdot \Delta \varphi_{GC}} \cdot \sqrt{\frac{1}{c_\infty \cdot v_i} \cdot \ln \left[1 + 4 \cdot v_i \cdot c_\infty \cdot \sinh^2 \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \right]}$ <p>mit $v_+ \cdot c_+ + v_- \cdot c_- + v_0 \cdot c_0 = 1$ und $v_+ = v_- = v_0$ sowie $c_+ = c_- = c_\infty$ $\Rightarrow v_i = \frac{1}{2 \cdot c_\infty + c_0}$</p>	$C_{Fr} = \frac{C_D \cdot \sinh \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{k_B \cdot T} \right)}{2 \cdot \left(1 + 4 \cdot v_i \cdot c_\infty \cdot \sinh^2 \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \right)} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot v_i \cdot c_\infty}{\ln \left(1 + 4 \cdot v_i \cdot c_\infty \cdot \sinh^2 \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \right)}}$
Stern-Modell	
$K_{Int} = \left(\frac{1}{K_H} + \frac{1}{K_{Fr}} \right)^{-1}$	$C_{Int} = \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{Fr}} \right)^{-1}$

In Abbildung 4 wird die Abhängigkeit der differentiellen Kapazität von $\Delta \varphi_{GC}$ dargestellt, welche sich jeweils nach dem Freise-Modell für drei Natriumchlorid-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen ergibt. Dabei werden sowohl der Verlauf von C_{Fr} als auch der

Verlauf der differentiellen Kapazität der gesamten Phasengrenzschicht C_{Int} unter Annahme einer zusätzlichen starren Helmholtz-Schicht analog dem Stern-Modell abgebildet.

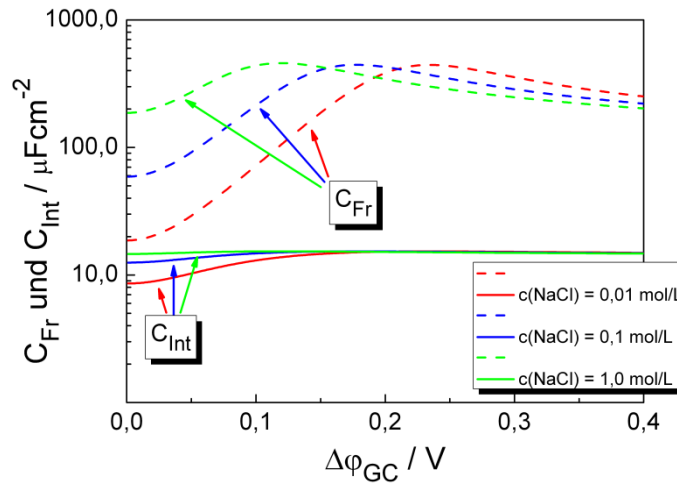


Abbildung 4: Abhängigkeit von C_{Fr} sowie C_{Int} (nach dem Stern-Modell berechnet) von $\Delta\phi_{GC}$ für drei wässrige Lösungen von NaCl der Konzentrationen $c = 0,01$ mol/L, $c = 0,1$ mol/L und $c = 1,0$ mol/L. Es wurde bei der Berechnung angenommen, dass für $\Delta\phi_{GC} > 0$ V die Helmholtz-Schicht durch Cl^- -Anionen gebildet wird. Folgende Werte wurden für die einzelnen Parameter verwendet [Con51, Mar88]: $\epsilon_{r,H} = 10$, $\epsilon_{r,GC} = 50$, $r_{Anion_Solv} = d_H$, $\Delta\phi_{GC} \geq 0$ V = 0,32 nm.

Es zeigt sich hier sehr deutlich, dass die Berücksichtigung des Eigenvolumens der Ionen einen entscheidenden Effekt hat: Die differentielle Kapazität der diffusen Schicht kann nicht, wie in Abbildung 3 gezeigt, unendlich ansteigen, da aufgrund sterischer Wechselwirkungen im Gegensatz zum Gouy-Chapman-Modell nicht unbeschränkt weitere Ionen in der direkten Nachbarschaft der geladenen Elektrode zur Ladungskompensation akkumuliert werden können. Ist die erste Schicht vor der Elektrode „dicht gepackt“, muss bei weiterer Aufladung der Elektrode die Phasengrenzschicht in Richtung des Elektrolytvolumens dicker werden. Dieser Effekt wurde später als *lattice saturation* [Kor07] bezeichnet. Hinzu kommt, dass es entropisch und energetisch ungünstig ist, immer weitere Ionen gleichen Vorzeichens in direkter Nachbarschaft zueinander anzuhäufen. C_{Fr} durchläuft daher jeweils nahe dem pzc ein Maximum, wobei sich die Lage dieses Maximums mit höheren Elektrolytkonzentrationen hin zu noch kleineren Potentialen verschiebt. Es fällt jedoch auf, dass aufgrund des *sinh*-Terms (Tabelle 2) der Verlauf von C_{Fr} punktsymmetrisch zum Ursprung sein muss, was bei negativen Potentialen bezogen auf das pzc zu ebenfalls negativen Werten für die differentielle Kapazität führt (hier nicht dargestellt). Das ist aus physikalischer Sicht nicht möglich. Wahrscheinlich hat Freise auch aus diesem Grund in seiner Arbeit [Fre52] nur den Verlauf der differentielle Kapazität für positive Werte von $\Delta\phi_{GC}$ dargestellt. Es könnte sich hier um einen Fehler bei der mathematischen Herleitung des Ausdrucks handeln. Für hohe Potentiale fällt C_{Fr} aufgrund des bereits beschriebenen Sättigungseffekts (*lattice saturation*) weiter ab. Wenn analog dem Stern-Modell die Existenz einer zusätzlichen starren Helmholtz-Schicht angenommen wird, hat das Verhalten von C_{Fr} ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf den potentialabhängigen Verlauf von C_{Int} : Nahe dem pzc verursacht das Minimum in C_{Fr} auch im Verlauf von C_{Int} ein Minimum. Da C_{Fr} bei hohen Werten von $\Delta\phi_{GC}$ nach dem Durchlaufen

des globalen Maximums abnimmt, ist C_{Int} dort nicht mehr nur durch die Kapazität der Helmholtz-Schicht C_H bestimmt, sondern nimmt ebenfalls ab.

Nachdem in dem Jahrzehnt nach den Arbeiten von Freise, Strehlow und Brodowsky kaum weitere entscheidende Fortschritte bei der theoretischen Beschreibung der Phasengrenzschicht zwischen geladenen Elektroden und Elektrolyten erzielt werden konnten, kam in den 1970er und 1980er Jahren allmählich das Computerzeitalter auf: Man versuchte, die komplexen Einflüsse auf den Verlauf der differentiellen Kapazität in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials und somit auf die Struktur der Phasengrenzschicht, wie zum Beispiel interionische und intermolekulare Wechselwirkungen und spezifische Adsorption, durch Simulationen zu studieren. Zu den hierbei gewonnen Erkenntnissen sei an dieser Stelle auf einige umfassende Reviews verwiesen [Blu76, Blu90, Car84, Tor80].

In den 1980er Jahren schließlich befasste man sich mit dem Einfluss der elektronischen Struktur der Phasengrenze auf die differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht [Amo89, Bad83, Kor82, Kor89, Schm96]. Das alte Modell, welches eine scharfe Grenze für die elektronische Ladungsdichte an der Berührungsfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt annahm, wurde durch das Jellium-Modell ersetzt. Im Jellium-Modell besteht ein Metall aus positiv geladenen Metallionen, die mit einem Elektronengas wechselwirken. Während die positive ionische Ladungsdichte abrupt an der Metalloberfläche auf null abfällt (sogenannte Jellium-Kante), fällt die elektronische Ladungsdichte nur langsam ab und ist auch jenseits der Metalloberfläche bis zu einem Abstand von ca. 2 \AA ungleich null. Diese Ladungsdichteverteilung bedingt ein Dipolmoment sowie einen Abfall des Potentials über diese Dipolschicht und beeinflusst somit auch den Abfall des Potentials in der Helmholtz-Schicht. Eine positive Aufladung der Elektrode führt dazu, dass die Elektronendichte in das Metall zurückgezogen wird, wobei das Oberflächendipolmoment verkleinert wird, während die Elektronendichte bei einer negativen Aufladung der Elektrode aus dem Metall heraus in Richtung Elektrolyt gedrückt wird, wodurch sich das Dipolmoment vergrößert. Diese einfache Betrachtung zeigt schon, dass der Einfluss des Metalls auf die differentielle Kapazität der Phasengrenzfläche nicht vernachlässigt werden kann. Der Beitrag des Metalls ist dabei negativ und fließt in die differentielle Kapazität der Helmholtz-Schicht ein [Schm96]. Dies resultiert in folgendem modifizierten Ausdruck, wobei auch hier die Aufteilung der Helmholtz-Schicht in eine innere und äußere Schicht vernachlässigt wird (Gleichung 7) [Kor89, Kor07]:

$$(Gl. 7) \quad C_{H,korr} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{r,H} \cdot \frac{A}{\xi \cdot d_H - z(\sigma)}$$

$C_{H,korr}$ ist die differentielle Kapazität der Helmholtz-Schicht unter Berücksichtigung des Beitrags durch die Polarisierbarkeit der elektronischen Ladungsdichte des Metalls, ξ ist ein Faktor, der den zulässigen Abstand d_H zwischen den in der Helmholtz-Schicht gebundenen Ionen und den positiv geladenen Metallrümpfen beeinflusst und $z(\sigma)$ schließlich gibt den Schwerpunkt der elektronischen Ladungsdichte relativ zur Jellium-Kante an. Auch wenn dieser Zusammenhang auf den ersten Blick einfach wirkt, lassen sich nicht ohne Weiteres

Voraussagen bezüglich der Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität der Helmholtz-Schicht treffen, da sowohl ξ als auch $z(\sigma)$ selbst potentialabhängig sind.

Mit den zahlreichen Weiterentwicklungen der klassischen Modelle standen nun umfassende theoretische Ansätze zur Verfügung, deren Vorhersagen einer Überprüfung durch experimentelle Arbeiten bedurften. Jedoch geriet leider vor allem das Modell von Freise, welches das Eigenvolumen der Ionen sowie der Lösungsmittelmoleküle berücksichtigt, in Vergessenheit, da oft mit verdünnten Elektrolyten gearbeitet wurde und zumeist eine Beschreibung der Phasengrenzschicht mit Hilfe des Stern-Modells unter Verwendung des einfachen Gouy-Chapman-Ansatzes bereits befriedigende Ergebnisse lieferte. Erst in den letzten Jahren, als Fortschritte unter anderem in den Bereichen Mikrobatterien, Sensoren und mikrofluide Systeme erzielt wurden, fand dieses Modell wieder Beachtung [Kil07a, Kil07b]. In diesen Anwendungen können zwischen den Elektrolyten und Elektroden relativ hohe Spannungen abfallen. Daher kommt es zu einer starken Akkumulierung von Gegenladung auf Elektrolytseite, um die hohe Elektrodenladung zu kompensieren. Zur Beschreibung von in den genannten Anwendungen auftretenden, spannungsinduzierten Transportphänomenen mit Hilfe der Poisson-Nernst-Planck-Gleichung müssen die Eigenvolumina von Ionen und Solvensmolekülen berücksichtigt werden.

Zudem wurde mit ILs eine Substanzklasse mit vielversprechenden elektrochemischen Eigenschaften wiederentdeckt, die das Interesse vieler Forscher weckte und deren Vertreter von vielen als Kandidaten für neuartige, alternative Elektrolyte angesehen wurden. Zur Beschreibung der Phasengrenzschicht zwischen Elektroden und solch hoch konzentrierten ionischen Systemen, in welchen höchstens das neutrale Molekülrückgrat als „Lösungsmittel“ angesehen werden kann, müssen ebenfalls die Eigenvolumina der Ionen in das Modell mit einbezogen werden. Kornyshev stellte im Jahr 2007 eine Arbeit vor, in welcher diese Phasengrenzschicht auf der Grundlage eines Gitter-Gas-Modells unter Berücksichtigung eines gemittelten elektrischen Feldes, mit welchem die Ionen in Wechselwirkung treten, behandelt wird [Kor07]. Ein ähnlicher Ansatz wurde bereits zehn Jahre zuvor von Borukhov, Andelman und Orland zur Beschreibung der Adsorption großer, multivalenter Ionen an geladenen Oberflächen verwendet [Boru97]. Hierbei wird der Raum vor einem geladenen idealen elektronischen Leiter als Gitter betrachtet. Jeder Gitterpunkt kann dabei von genau einem Ion besetzt werden oder unbesetzt bleiben. Zwischengitterplätze stehen den Ladungsträgern nicht zur Verfügung. Die Ionen werden dabei im einfachsten Fall als Kugeln mit einem einheitlichen Radius behandelt (Abbildung 5).

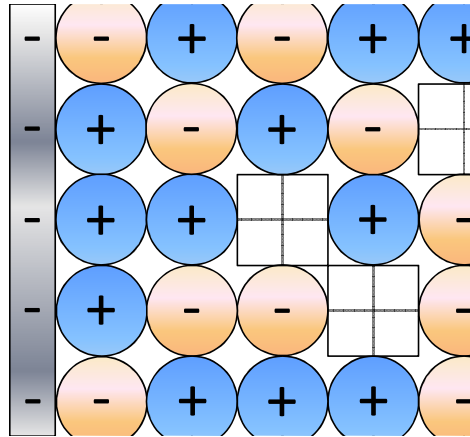


Abbildung 5: Gitter-Gas-Modell nach Kornyshev zur Beschreibung der Phasengrenzschicht zwischen einem idealen (hier: negativ) geladenen Elektronenleiter und einer IL. Jeder Knotenpunkt kann maximal von einem Ion besetzt werden. Freie Plätze sind hier durch Platzhalter markiert. (**Anmerkung:** Das hier gewählte Bild dient lediglich einer Veranschaulichung des Ansatzes und ist in dieser Form eigentlich nicht korrekt. Die „ersten“ zu besetzenden Plätze (= Knotenpunkte) von der Elektrode aus gesehen liegen direkt auf deren Oberfläche. Dadurch kommen letztendlich auch die hohen Werte für die von Kornyshevs Theorie vorausgesagten differentiellen Kapazitäten zustande.)

Wird der Ausdruck für die freie Energie eines solchen Systems aufgestellt (Gleichung 8), so müssen die Coulomb-Wechselwirkung der Ionen mit der geladenen Elektrode, die interionischen, im Falle von gleich geladenen Ionen repulsiven, sonst attraktiven Wechselwirkungen und schließlich der entropische Beitrag durch die Anzahl aller möglichen Verteilungen der Ionen und unbesetzten Knotenpunkte auf dem Gitter mit einfließen.

$$F = e \cdot \varphi \cdot (N_+ - N_-) + B_+ \cdot N_+^2 + B_- \cdot N_-^2 + C \cdot N_+ \cdot N_- - k_B \cdot T \cdot \ln W$$

(Gl. 8)

$$\text{mit } W = \frac{N!}{(N - N_+ - N_-)! \cdot N_+! \cdot N_-!}$$

F steht für die freie Energie, N für die Anzahldichte aller besetzbaren Plätze, N_+ für die Anzahldichte der Kationen, N_- für die Anzahldichte der Anionen, B_+ beschreibt kurzreichweitige Wechselwirkungen zwischen Kationen, B_- analog dazu die kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Anionen, C bezieht die Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen mit ein und W ist schließlich das statistische Gewicht. Kornyshev [Kor07] machte an dieser Stelle eine erste grobe Näherung und berücksichtigte die Wechselwirkungen zwischen den Ionen (die Terme zwei bis vier in Gleichung 8) nicht weiter. Die Ionen wechselwirken nunmehr nur noch mit einem gemittelten Feld.

Im Gleichgewicht entspricht das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_-$ der Anionen in der Grenzfläche demjenigen der Anionen im Volumen. Gleiches gilt für die Kationen. Auch hier ist das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_+$ unabhängig vom Ort (Gleichung 9).

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mu}_+ &= \frac{\partial F}{\partial N_+} = \text{Const} \\
 \tilde{\mu}_+ &= e \cdot \Delta\varphi(x) + k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{N_+(x)}{N - N_+(x) - N_-(x)} \right) = k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{N_{+, \infty}}{N - N_{+, \infty} - N_{-, \infty}} \right) \\
 (Gl. 9) \quad \tilde{\mu}_- &= \frac{\partial F}{\partial N_-} = \text{Const} \\
 \tilde{\mu}_- &= -e \cdot \Delta\varphi(x) + k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{N_-(x)}{N - N_+(x) - N_-(x)} \right) = k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{N_{-, \infty}}{N - N_{+, \infty} - N_{-, \infty}} \right)
 \end{aligned}$$

$N_{+, \infty}$ steht für die Anzahldichte der Kationen im Volumen und $N_{-, \infty}$ für die Anzahldichte der Anionen im Volumen. Nach ein paar Umformungsschritten und Einführung der Konzentrationen statt der Anzahldichten werden Ausdrücke für die potential- und damit ortsabhängigen Konzentrationsprofile der Ionen erhalten (Gleichung 10).

$$\begin{aligned}
 c_+(x) &= c_\infty \cdot \frac{\exp \left(-\frac{e \cdot \Delta\varphi(x)}{k_B \cdot T} \right)}{1 - \frac{2 \cdot c_\infty}{c_{max}} + \frac{2 \cdot c_\infty}{c_{max}} \cdot \cosh \left(\frac{e \cdot \Delta\varphi(x)}{k_B \cdot T} \right)} \\
 (Gl. 10) \quad c_-(x) &= c_\infty \cdot \frac{\exp \left(\frac{e \cdot \Delta\varphi(x)}{k_B \cdot T} \right)}{1 - \frac{2 \cdot c_\infty}{c_{max}} + \frac{2 \cdot c_\infty}{c_{max}} \cdot \cosh \left(\frac{e \cdot \Delta\varphi(x)}{k_B \cdot T} \right)}
 \end{aligned}$$

$c_+(x)$ ist die Konzentration der Kationen in einem Abstand x zur geladenen Elektrodenoberfläche, $c_-(x)$ ist die entsprechende lokale Konzentration der Anionen und c_{max} ist die maximal mögliche lokale Ionenkonzentration. Analoge Ausdrücke haben bereits Freise, Eigen und Wicke, sowie Brodowsky und Strehlow erhalten [Bro59, Eig54, Fre52]. Eine einfache Betrachtung zeigt, dass selbst für $\Delta\varphi(x) \rightarrow \infty$ die lokale Konzentration einer Ionensorte den Wert von c_∞ nicht überschreiten kann. Im Gegensatz zur Gouy-Chapman-Theorie, deren Boltzmann-Verteilungen der Ionenprofile von Kationen und Anionen (Gleichung 2) für $c_{max} \rightarrow \infty$ aus Gleichung 10 erhalten werden können, können also nicht beliebig viele Gegenionen in der Phasengrenzschicht akkumuliert werden. Mit Hilfe der nun erhaltenen Ausdrücke für die potential- und ortsabhängige Anionen- und Kationenkonzentration lässt sich ebenso die potential- und ortsabhängige Ladungsdichte $\rho(\Delta\varphi(x))$ angeben. Diese kann über die Poisson-Gleichung zu der zweiten Ableitung von $\Delta\varphi(x)$ beziehungsweise der ersten Ableitung des elektrischen Feldes nach dem Ort in Bezug gesetzt werden (Gleichung 11).

$$(i) \quad \rho(\Delta\varphi(x)) = e \cdot (c_+(x) - c_-(x)) = -2 \cdot e \cdot c_\infty \cdot \frac{\sinh\left(\frac{e \cdot \Delta\varphi(x)}{k_B \cdot T}\right)}{1 + \frac{4 \cdot c_\infty}{c_{max}} \cdot \sinh^2\left(\frac{e \cdot \Delta\varphi(x)}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)}$$

$$(Gl. 11) \quad (ii) \quad \frac{d^2 \Delta\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(\Delta\varphi(x))}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (Poisson-Gleichung)$$

$$(i)+(ii) \quad \frac{d^2 \Delta\varphi(x)}{dx^2} = \frac{2 \cdot e \cdot c_\infty}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \frac{\sinh\left(\frac{e \cdot \Delta\varphi(x)}{k_B \cdot T}\right)}{1 + \frac{4 \cdot c_\infty}{c_{max}} \cdot \sinh^2\left(\frac{e \cdot \Delta\varphi(x)}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)}$$

Eine Lösung dieser Differentialgleichung liefert sowohl Ausdrücke für die Abstandabhängigkeit der Feldstärke als auch des elektrischen Potentials innerhalb der Phasengrenzschicht [Kor07]. Die Kenntnis dieser Ausdrücke ermöglicht es schließlich, die Abhängigkeit der differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht C_{Kor} von $\Delta\varphi$ nach dem Kornyshev-Modell zu beschreiben (Gleichung 12).

$$(Gl. 12) \quad C_{Kor} = C_D \cdot \frac{\cosh\left(\frac{e \cdot \Delta\varphi}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)}{\left(1 + 2 \cdot \gamma \cdot \sinh^2\left(\frac{e \cdot \Delta\varphi}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)\right)} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \gamma \cdot \sinh^2\left(\frac{e \cdot \Delta\varphi}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)}{\ln\left(1 + 2 \cdot \gamma \cdot \sinh^2\left(\frac{e \cdot \Delta\varphi}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)\right)}}$$

mit $\gamma = \frac{2 \cdot c_\infty}{c_{max}}$

γ ist ein Packungsparameter, der angibt, wie hoch der Anteil der durch Ionen besetzten Plätze bezogen auf die Anzahl der maximal zur Verfügung stehenden Plätze ist. Der Wert von γ kann dabei innerhalb der Grenzen 0 (unendlich verdünnte Lösung) und 1 (alle Plätze sind besetzt) variieren. Für $c_{max} \rightarrow \infty$ und damit $\gamma \rightarrow 0$ geht Gleichung 12 in denjenigen Ausdruck für die differentielle Kapazität über, welcher über die Gouy-Chapman-Theorie erhalten wird (Tabelle 1). Darüber hinaus erhielt Kornyshev über den Gitter-Gas-Ansatz für die differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht zwischen einem dicht gepackten Ionenleiter und einem idealen elektronischen Leiter denselben Ausdruck, wie ihn Freise bereits 55 Jahre zuvor gefunden hat – mit dem Unterschied, dass er das Vorzeichenproblem, welches Freises Ausdruck aufweist, über den formalen Gebrauch des Betrags des \sinh -Terms umgeht. Daher muss die Aussage aus Kornyshevs Veröffentlichung, dass es sich um ein vollkommen neues Resultat handle, revidiert werden. In Abbildung 6 wird die von diesem Modell vorhergesagte Abhängigkeit der differentiellen Kapazität von $\Delta\varphi_{GC}$ für verschiedene Packungsparameter γ am Beispiel der Phasengrenzfläche zwischen der IL [EMIm]TFSI und einem idealen elektronischen Leiter dargestellt. Es wird auch der zu erwartende Verlauf für den Fall dargestellt, dass zusätzlich eine starre Helmholtz-Schicht vorliegt. Aus Abbildung 6 geht hervor, dass C_{Kor} für große Werte von γ einen glockenförmigen Verlauf mit einem globalen Maximum am pzc aufweist, während für kleine Werte von γ das pzc von zwei Maxima

flankiert wird (kamelhöckerartiger Verlauf). Im letzten Fall liegt am pzc selbst ein lokales Minimum vor.

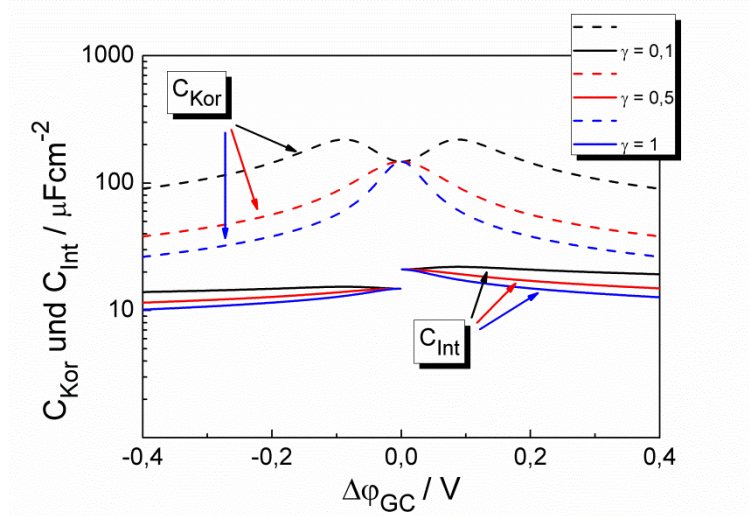


Abbildung 6: Abhängigkeit von C_{Kor} sowie C_{Int} (nach dem Stern-Modell berechnet) von $\Delta\phi_{GC}$ für die Phasengrenzschicht zwischen der IL [EMIm]TFSI und einem idealen elektronischen Leiter. Es sind die Kurven abgebildet, die sich für die Packungsparameter $\gamma = 0,1$, $\gamma = 0,5$ und $\gamma = 1,0$ ergeben. Es wurde bei der Berechnung angenommen, dass für $\Delta\phi_{GC} < 0$ V von den [EMIm]⁺-Ionen eine helmholtz-artige starre Schicht gebildet wird, während für $\Delta\phi_{GC} \geq 0$ V die TFSI-Ionen diese Rolle übernehmen. Folgende Werte wurden für die einzelnen Parameter verwendet: $\varepsilon_{r,H} = 4$, $\varepsilon_{r,GC} = 8$ (abgeschätzt auf der Grundlage von $\varepsilon_{r,\infty} = 12$ [Izg08]), $d_{H, \Delta\phi_{GC} < 0} = 0,215$ nm, $d_{H, \Delta\phi_{GC} \geq 0} = 0,145$ nm [Sim08]. Der Sprung in C_{Int} bei $\Delta\phi_{GC} = 0$ V ist auf die unterschiedliche Größe von Anionen und Kationen zurückzuführen, was die Dicke der Helmholtz-Schicht und damit deren differentielle Kapazität beeinflusst. In realen Systemen wird dieser Sprung nicht auftreten, da es zu einem schrittweisen Übergang zwischen kationenreicher und anionenreicher Helmholtz-Schicht kommen sollte.

Es kann gezeigt werden, dass der Übergang zwischen den beiden Varianten bei einem Wert von $\gamma = 1/3$ zu erwarten ist [Kor07]. Man kann sich an dieser Stelle die Frage stellen, warum der Packungsparameter bei ILs überhaupt deutlich von 1 abweichen sollte. So müsste die lokale Ionendichte die maximal mögliche Dichte deutlich unterschreiten. Kornyshev führt in seiner Arbeit an, dass es experimentelle Hinweise auf lokale Vakuumkavitäten, also Löcher, in ILs gebe, und dass auch die Anhäufung einer Ionensorte bei gleichzeitiger Verdrängung der anderen in der Phasengrenzschicht durch Variation der Elektrodenladung einen starken Einfluss auf die lokale Dichte haben könne [Kor07]. Solche Phänomene werden in der Literatur unter dem Stichwort *electrostriction* behandelt.

Zu hohen negativen und positiven Werten von $\Delta\phi_{GC}$ hin fällt C_{Kor} unabhängig vom Wert des Packungsparameters aufgrund des *lattice saturation* Effekts weiter ab. Es kann gezeigt werden, dass die differentielle Kapazität hier proportional zum Kehrwert der Wurzel aus $\Delta\phi$ ist (Gleichung 13):

$$(Gl. 13) \quad C_{Kor} \approx C_D \cdot \sqrt{\frac{k_B \cdot T}{2 \cdot \gamma \cdot e \cdot |\Delta\phi|}}$$

Dieser Zusammenhang kann, falls sich der experimentell gefundene potentialabhängige Verlauf der differentiellen Kapazität mit Gleichung 12 beschreiben lässt, genutzt werden, um

über eine entsprechende Auftragung bei hohen Elektrodenpotentialen den Packungsparameter γ zu bestimmen.

Kurz nach Kornyshevs Arbeit veröffentlichte Oldham eine Weiterentwicklung des Gouy-Chapman-Stern-Modells [Old08], aus welcher der gleiche Ausdruck für die differentielle Kapazität des diffusen Bereichs der Phasengrenzschicht hervorgeht, wie er aus dem Kornyshev-Modell für einen Packungsparameter $\gamma=1$ resultiert [Kor07]. Oldham weist für diesen Fall auf einen interessanten Unterschied zu dem klassischen Modell hin: Die Volumenkonzentration ist an jedem Ort durch das arithmetische Mittel der Konzentrationen an Anionen und Kationen gegeben, während sie im klassischen Gouy-Chapman-Stern-Ansatz gleich dem geometrischen Mittel ist (Gleichung 14). Dies führt dazu, dass der lokalen Ionenkonzentration in den Weiterentwicklungen ein oberes Limit gesetzt ist.

Gouy – Chapman – Stern :

$$c_{\infty} = \sqrt{c_{+}(x) \cdot c_{-}(x)} = \sqrt{c_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \Delta\phi_{GC}(x)}{k_B \cdot T}\right) \cdot c_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{e \cdot \Delta\phi_{GC}(x)}{k_B \cdot T}\right)}$$

(Gl. 14) *Freise – Kornyshev – Oldham ($\gamma=1$):*

$$c_{\infty} = \frac{c_{+}(x) + c_{-}(x)}{2} = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{c_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \Delta\phi(x)}{k_B \cdot T}\right)}{\cosh\left(\frac{e \cdot \Delta\phi(x)}{k_B \cdot T}\right)} + \frac{c_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{e \cdot \Delta\phi(x)}{k_B \cdot T}\right)}{\cosh\left(\frac{e \cdot \Delta\phi(x)}{k_B \cdot T}\right)} \right]$$

Rückblickend ist es zudem bemerkenswert, wie kritisch sowohl Kornyshev als auch Oldham ihre Modelle beurteilten. Kornyshev wies darauf hin, dass sein Modell nur ein erster Schritt zur Beschreibung der Phasengrenzfläche zwischen ILs und elektronischen Leitern darstellt. Sie solle vielmehr dazu motivieren, weiter gehende experimentelle Untersuchungen durchzuführen und mit Hilfe von Simulationen den Einfluss der chemischen Natur der Ionen sowie den Einfluss der in seinem Modell vernachlässigten interionischen Wechselwirkungen zu studieren [Kor07]: „*The treatment given in this paper looks encouraging. Obviously, such a simple framework would be useful, if the theory was adequate, but the sufficiency of the present attempt is uncertain. However, the discussion here is intended to stimulate development of a more detailed theory, as well as systematic computer simulations. Further work must attack the atomistic aspects of ionic-liquid structure and charge response [...].*” Oldham seinerseits verwies darauf, dass in beiden Ansätzen die Ionen im einfachsten Fall als gleich große Kugeln behandelt werden, wohingegen ILs gerade unter anderem aufgrund der Asymmetrie der Kationen und/oder Anionen bereits bei sehr niedrigen Temperaturen flüssig sind [Old08]: „*My model is, of course, naïve. Perhaps the greatest lack of realism accompanies the assumption that the anions and cations have equal sizes and spherical shapes. Indeed, it is widely held that the very reason that certain salts resist crystallization and remain ionic liquids is precisely because their ions do not have similar sizes and simple shapes.*” Darüber hinaus erwähnte Oldham einen äußerst wichtigen Aspekt. So gingen nahezu alle Theorien immer von einem Gleichgewichtszustand der Phasengrenzschicht aus. Deren Ausbildung und damit deren Dynamik würden jedoch nicht mit einbezogen werden. Dies

werde aus seiner Sicht den Vergleich mit experimentell erhaltenen Daten, unter anderem mit solchen zur Abhängigkeit der differentiellen Kapazität vom Elektrodenpotential, schwierig gestalten.

In der Folge wurde Kornyshevs Ansatz zunächst durch Fawcett und Ryan modifiziert [Faw10]. Dabei wurden sowohl die Kompressibilität der diffusen Schicht als auch die lokale Variation des elektrischen Feldes berücksichtigt, wodurch man sich von dem klassischen *mean field* Ansatz entfernte. Die Vorhersagen der hierbei erhaltenen Ausdrücke für die orts- und potentialabhängigen Konzentrationsprofile der Ionen, die Abstandsabhängigkeit der Potentials sowie die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität wurden mit den Ergebnissen von Monte-Carlo-Simulationen verglichen. Die Autoren stellten fest, dass ihre Korrekturen von Kornyshevs Ansatz dafür sorgten, dass eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Simulation erzielt werden kann.

Bazant, Storey und Kornyshev schließlich verfeinerten das ursprüngliche Gitter-Gas-Modell [Kor07], indem sie den kurzreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen Rechnung trugen [Baz11]. Damit ließen sich Ausdrücke für die ortsabhängigen Konzentrationsprofile der Ionen und damit auch für das ortsabhängige Ladungsdichteprofil erhalten, welche bereits bei sehr kleinen Elektrodenpotentialen im Gegensatz zu den Vorhersagen des vereinfachten Ansatzes von Kornyshev Oszillationen zeigten. Dies deutete darauf hin, dass der zu erwartende *overscreening* Effekt erfasst wird, bei welchem infolge der Aufladung der Elektrode sich eine erste Schicht an Gegenionen bildet, welche allerdings die Elektrodenladung überkompensiert. Diese Schicht wird gefolgt von einer Schicht von Ionen, deren Ladung das gleiche Vorzeichen besitzt, wie diejenige der Elektrode. Auch hier wird wiederum zu viel Ladung aufgebracht. Dieses Szenario setzt sich in Richtung Volumen fort, wobei die Amplitude der entstehenden Ladungsdichteoszillationen immer weiter abnimmt. Die Abklinglänge λ_0 dieser Oszillationen lässt sich für kleine Elektrodenpotentiale bei Kenntnis der elektrostatischen Korrelationslänge l_c sowie der Debyelänge λ_D abschätzen (Gleichung 15). Generell ist der niedrigste Wert für die elektrostatische Korrelationslänge l_c der einfache Durchmesser eines Ions (hoch konzentrierte Elektrolyte), der höchste Wert dagegen die so genannte Bjerrum-Länge $l_B = (z \cdot e)^2 / (4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B \cdot T)$ (Voraussetzung hierfür: niedrig konzentrierte Elektrolyte; Behandlung der Ionen als Punktladungen) [Supporting Information zu Baz11]. Für ILs lässt sich bei Raumtemperatur eine Bjerrum-Länge von 5 bis 6 nm berechnen. l_c entspricht somit etwa dem einfachen Ionendurchmesser.

(Gl. 15)
$$\lambda_0 \sim 2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\lambda_D \cdot l_c}$$

Typischerweise weist λ_0 für ILs folglich einen Wert auf, welcher im Bereich des zweifachen Ionendurchmessers liegt. Beim Übergang zu hohen Elektrodenpotentialen kann die Ladung der Elektrode nicht mehr alleine durch eine erste Schicht an dicht gepackten Gegenionen kompensiert werden. Die Schicht wird dicker, das heißt, es schließt sich eine zweite Schicht an Gegenionen an, wobei das *electrostriction* Phänomen dazu führt, dass die Dichte innerhalb der Phasengrenzschicht über derjenigen im Volumen liegen kann. Dieser Sättigungseffekt (*lattice saturation* oder *crowding*) wird ebenfalls durch das vereinfachte Modell vorausgesagt. Allerdings führt die Berücksichtigung der interionischen Coulomb-Wechselwirkungen auch

hier dazu, dass die nun dickere Schicht ebenfalls die Ladung der Elektrode überkompensiert und damit zusätzlich ein *overscreening* Verhalten zu erkennen ist, was sich in einer beginnenden Ladungsdichteoszillation im Anschluss an die innerste Schicht äußert. Der generelle Verlauf der differentiellen Kapazität in Abhängigkeit von $\Delta\phi$ wird durch diese Verfeinerung des Modells nicht beeinflusst, jedoch fallen die Werte für die differentielle Kapazität etwas niedriger aus und stimmen besser mit den Ergebnissen von Monte-Carlo-Simulationen überein.

Lamperski, Outhwaite und Bhuiyan analysierten für einen klassischen Gouy-Chapman-Stern-Ansatz, welcher um einen Ausschluss-Volumen-Term erweitert wurde, sowie für ein modifiziertes Poisson-Boltzmann-Modell [Out83] die Dichte- und Temperaturabhängigkeit des Verlaufs der differentiellen Kapazität in Abhängigkeit von $\Delta\phi$ [Lam09]. Dabei erhielten sie eine Art „Phasendiagramm“, welches eine Voraussage erlaubt, ob die differentielle Kapazität am pzc ein Minimum oder ein Maximum aufweist. Im Gegensatz zu Kornyshevs Theorie zeigte dabei der kritische Wert für den Packungsparameter γ bei welchem sich dieser Übergang vollzieht, eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in Kornyshevs Modell nicht berücksichtigt wird, dass die Dichte des Systems und damit auch die Ionenkonzentration temperaturabhängig sind. Denn der Packungsparameter ist mit der Ionenkonzentration verknüpft (Gleichung 12).

Lauw et al. berechneten über einen selbst-konsistenten *mean-field* Ansatz (siehe SCMFT, self-consistent mean-field theory) den Verlauf der differentiellen Kapazität sowie den Verlauf von Ladungsdichte-Abstandskurven in Abhängigkeit von $\Delta\phi$ für die Phasengrenzschicht zwischen einer geladenen Elektrode und einer fiktiven IL [Lauw09]. Die Anionen und Kationen dieser IL modellierten sie dabei als Dendrimere mit jeweils vier flexiblen, unpolaren, viergliedrigen Seitenarmen, welche die geladene Kopfgruppe sterisch abschirmen. Den einzelnen Bestandteilen dieser Modellionen konnten sie dabei individuelle relative Permittivitäten zuweisen, wodurch sie die Polarisierbarkeit der Molekülionen berücksichtigten. Die resultierende Kurve für die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität zeigt bei einheitlicher Permittivität einen glockenförmigen Verlauf. Bei Vorliegen einer Permittivitätsverteilung innerhalb der Molekülionen wird dagegen ein kamelhöckerartiger Verlauf erhalten. In einer weitergehenden Betrachtung untersuchten die Autoren zudem den Einfluss der relativen Größe von polarisierbaren Anionen und Kationen zueinander sowie den Einfluss einer zusätzlichen attraktiven, nicht-elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen mit der Elektrodenoberfläche [Lauw10]. Eine unterschiedliche Größe von Anionen und Kationen führt zu asymmetrischen kamelhöckerartigen Verläufen der differentiellen Kapazität und zu einer leichten Verschiebung auf der Potentialachse. Einen ähnlichen Effekt hat die Berücksichtigung einer spezifischen Adsorption: Besitzen zum Beispiel die Anionen die Möglichkeit, mit der Elektrodenoberfläche in spezifische Wechselwirkung zu treten, so fällt das Maximum im kathodischen Bereich der Kapazitätskurve höher aus, da weniger Energie aufgewendet werden muss, um Kationen vom Volumen in die Phasengrenzschicht zu überführen. Das anodische Maximum fällt niedriger aus, da aufgrund des Vorliegens spezifisch adsorbierter Anionen bereits ein Teil der positiven Elektrodenladung nach außen abgeschirmt wird. Darüber hinaus verursacht eine spezifische Adsorption von Anionen eine deutliche Verschiebung des pzc zu negativen Werten. Bei

Vorliegen von spezifisch adsorbierten Kationen lassen sich die umgekehrten Trends beobachten. Allerdings beeinflusst das Phänomen der spezifischen Adsorption den Verlauf der differentiellen Kapazität nur in einem begrenzten Fenster von circa $\pm 1,2$ V gegenüber dem pzc. Erwähnenswert ist schließlich die Aussage der Autoren, dass der Packungsparameter γ verglichen mit Kornyshevs Gitter-Gas-Modell [Kor07] bei dem hier verfolgten SCMFT-Ansatz aufgrund der Flexibilität der Ionen eine Ortsabhängigkeit zeigt. Ferner mutmaßten sie, dass die Ergebnisse ihrer Berechnungen für die Abhängigkeit der differentiellen Kapazität von $\Delta\phi$ mit den Resultaten von impedanzspektroskopischen Untersuchungen bei (sehr) niedrigen Frequenzen am besten verglichen werden könnten, da sie das System im Gleichgewicht betrachten würden.

Jiang, Meng und Wu wandten die Dichte-Funktional-Theorie (DFT) an, um die Phasengrenzfläche zwischen ILs und elektronischen Leitern zu untersuchen [Jia11]. Dabei erhielten sie oszillierende Ladungsdichteprofile und konnten somit den *overscreening* Effekt reproduzieren. Zudem zeigte die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität je nach Ionendichte entweder einen glocken- oder kamelhöckerförmigen Verlauf. Der Übergang war bei einem ähnlichen Wert für die Ionendichte zu beobachten wie derjenige, welcher von der Kornyshev-Theorie postuliert wird. Schließlich bestätigten die Autoren, dass unterschiedliche Größen von Anionen und Kationen einen signifikanten Einfluss auf die Kurvenform und die Lage der Maxima haben können. Darauf hatte bereits Kornyshev im Rahmen seines einfachen Modells hingewiesen [Kor07]. Lauw et al. hatten über einen SCMFT-Ansatz analoge Resultate erzielt [Lauw10].

Forsman, Woodward und Trulsson gingen nun einen Schritt weiter [For11]. Auf der Grundlage der klassischen DFT beschrieben sie die Phasengrenzfläche zwischen einer IL und einem elektronischen Leiter. Hierbei berücksichtigten sie Dispersionswechselwirkungen, die interionischen Coulomb-Wechselwirkungen, die Wechselwirkungen zwischen der Elektrode und den ionischen Spezies, wobei auch die nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen mit einbezogen werden, das Eigenvolumen der Ionen, sowie die „Form“ der Kationen. Die Vorhersagen, die dieser Ansatz für die Abhängigkeit der differentiellen Kapazität von $\Delta\phi$ trifft, verglichen sie mit den Ergebnissen von entsprechenden Monte-Carlo-Simulationen und erhielten dabei gute Übereinstimmungen. Sie machten eine sehr interessante Beobachtung: Wird die spezifische Wechselwirkung mit der Elektrode „ausgeschaltet“, so weist die differentielle Kapazität am pzc ein Minimum auf, welches von zwei Maxima flankiert wird. Das Minimum lässt sich damit erklären, dass Ionen durch die attraktive Wechselwirkung mit Gegenionen in Richtung Volumen gezogen werden und eine Aufkonzentrierung von Ionen mit einer Ladung gleichen Vorzeichens an der Elektrode durch die repulsive Wechselwirkung energetisch ungünstig ausfällt. Daher erfordert eine kleine Änderung der Ladung der Elektrode bereits eine große Änderung des Elektrodenpotentials, weshalb die differentielle Kapazität am pzc relativ klein ausfällt. Wird dagegen eine attraktive, nicht-elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen und der Elektrodenoberfläche zugelassen, was als spezifische Adsorption von Ionen interpretiert werden kann, ist das Minimum deutlich weniger ausgeprägt. Nun kann bereits mit geringerer Änderung des Elektrodenpotentials weitaus mehr Ladung in der Phasengrenzschicht akkumuliert werden.

Auch Henderson und Wu untersuchten die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht zwischen einer IL und einem elektronischen Leiter mittels DFT [Hen12]. Dabei legten sie insbesondere das Augenmerk auf die Form der Ionen. Die Anionen näherten sie dabei als einfach negativ geladene Kugeln an, die Kationen dagegen als zwei zusammenhängende Kugeln, wobei eine einfach positiv geladen und die andere neutral war. Unabhängig von der gewählten Packungsdichte des Systems bekamen sie glockenförmige Verläufe für die differentielle Kapazität, welche ein Maximum am pzc aufwiesen.

Neben diesen bisher beschriebenen Weiterentwicklungen der klassischen Modelle soll schließlich eine Arbeit von Loth, Skinner und Shklovskii nicht unerwähnt bleiben [Ski10]. Diese entwickelten ein Modell, um die differentielle Kapazität der Grenzfläche zwischen einem Ionenleiter, in welchem nur die Kationen mobil sind und mit einem negativ geladenen, starren Gerüst wechselwirken („Ein-Komponenten-Plasma“), und einem elektronischen Leiter zu beschreiben. Dabei ließen sie eine Polarisierung des elektronischen Leiters zu, weshalb Ionen mit ihren Spiegelladungen innerhalb der elektronisch leitenden Phase wechselwirken und Oberflächendipole bilden können. Dabei zeigten sie, dass die differentielle Kapazität eines solchen Systems bei kleinen Potentialen deutlich größer als die Helmholtz-Kapazität ausfallen kann. Die Autoren vermuteten, dass dieses Modell auch auf die Grenzfläche zwischen elektronischen Leitern und stark asymmetrischen ILs, bei welchen das Kation wesentlich kleiner als das Anion ist, relevant sein könnte. In einer weiteren Veröffentlichung zeigten sie zudem, dass ihr Modell auch auf ILs angewendet werden kann, bei welchen Kationen und Anionen ähnlich groß sind [Loth10]. Auch hier führt die Einbeziehung von Wechselwirkungen zwischen den Ionen und ihren Spiegelladungen dazu, dass deutlich höhere differentielle Kapazitäten als die Helmholtz-Kapazität für kleine Potentiale nahe dem pzc vorausgesagt werden. Darüber hinaus zeigten sie, dass die differentielle Kapazität der Grenzfläche zwischen einem idealen elektronischen Leiter und einer IL ein Maximum am pzc und somit eine Glockenform aufweisen sollte, während die Kurve bei Vorliegen eines schlechten elektronischen Leiters zwei Maxima nahe dem pzc besitzt und damit einen kamelhöckerförmigen Verlauf nimmt.

DYNAMIK DER PHASENGRENZFLÄCHE. Nachdem nun die Entwicklung einfacher Modelle zur strukturellen Beschreibung der Phasengrenzfläche vorgestellt worden ist, sollen nun noch ein paar Worte über deren Dynamik verloren werden. Denn es stellt sich die Frage, auf welcher Zeitskala sich die Akkumulierung von Gegenionen zur Ladungskompensation abspielt. Bezüglich der bloßen durch elektrostatische Wechselwirkung induzierten Aufladung der Phasengrenzschicht kann in erster Näherung erwartet werden, dass die Zeitkonstante τ_C für diesen Prozess durch den Widerstand R_{Bulk} für den Transport der Ionen im Volumen hin zur Grenzfläche sowie durch die differentielle Kapazität C_{Int} der Phasengrenzschicht gegeben ist (Gleichung 16).

$$(Gl. 16) \quad \tau_C = R_{Bulk} \cdot C_{Int}$$

Bazant, Thornton und Ajdari untersuchten die Gültigkeit von Gleichung 16 [Baz04]. Sie analysierten die Dynamik mikroelektrochemischer Systeme, indem sie von einem einfachen Modellschaltkreis basierend auf einer seriellen Schaltung von einem ohmschen Widerstand

(Ionentransport im Elektrolyten) und zwei in Reihe geschalteten Kondensatoren (Phasengrenzschicht bestehend aus Helmholtz-Schicht und diffuser Schicht) ausgingen und dessen Stromstärkeantwort auf zeitlich variierende Spannungen über Nernst-Planck-Poisson-Gleichungen untersuchten. Sie stellten fest, dass die elektrostatische Aufladung der Phasengrenzschicht bei plötzlichem Anlegen *kleiner* Spannungen folgende Zeitkonstante τ_C^* aufweist (Gleichung 17):

$$\tau_C^* \approx \frac{\lambda_D \cdot L}{D} - \frac{\lambda_D^2}{D} - \frac{d_H \cdot L}{D}$$

(Gl. 17)

$$\text{mit } d_H \ll \lambda_D \ll L:$$

$$\tau_C^* \approx \frac{\lambda_D \cdot L}{D} = R_{Bulk} \cdot C_D$$

L ist der Elektrodenabstand, D der mittlere Diffusionskoeffizient der ionischen Spezies und d_H ist die effektive Dicke der Helmholtz-Schicht. Dieses Ergebnis steht scheinbar mit dem in Gleichung 16 gezeigten Ausdruck im Widerspruch, da nicht C_{Int} maßgeblich für den Wert von τ_C ist, sondern nur C_D und damit die differentielle Kapazität des diffusen Bereichs. Allerdings gingen die Autoren davon aus, dass λ_D sehr viel größer ausfällt als d_H (Fall einer verdünnten Lösung). Dadurch wird aber auch C_{Int} im Wesentlichen durch C_D bestimmt. Für hochkonzentrierte ionische Systeme, also auch für ILs, können λ_D und d_H gleich groß ausfallen. Auch eine Umkehr der Verhältnisse ist denkbar. Ein weiteres erwähnenswertes Resultat dieser Studie ergibt sich durch das Anlegen hoher Spannungen und den damit einhergehenden Übergang in den nicht-linearen Bereich (Es gilt hier auch $C_{GC} \neq C_D$): Die Aufladung der Phasengrenzschicht verlangsamt sich und wird stärker an den Ionentransport im Volumen gekoppelt. Im Volumen können durch die Erhöhung der Ionenkonzentration in der Phasengrenzschicht ausgeprägte Konzentrationsgradienten auftreten. Gleichung 16 verliert hier ihre Gültigkeit.

In der Folge wurde diese Analyse erneut unter Berücksichtigung des Eigenvolumens der Ionen bei der Kapazität des diffusen Bereichs der Phasengrenzschicht durchgeführt [Kil07a, Kil07b]. Es zeigte sich, dass prinzipiell auch hier die Zeitkonstante über Gleichung 16 gegeben ist. Jedoch verschiebt sich durch die Einbeziehung dieser Korrektur bei hochkonzentrierten Systemen der Übergang vom linearen in den nicht-linearen Bereich hin zu wesentlich höheren Spannungen.

Ähnliche Resultate wurden für die Analyse der Reaktion eines mikroelektrochemischen Systems auf das Anlegen einer Wechsellspannung gefunden [Ole10]. Bei der Wahl hoher Spannungsamplituden erfolgt ein Übergang in den nicht-linearen Bereich, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass die Phasengrenzschicht eine signifikante Menge an Ionen aus dem Volumen des Elektrolyten über zeitlich oszillierende Diffusionsprofile aufnimmt, wodurch im Volumen selbst eine Verarmungszone entsteht. Die Gleichgewichtsstruktur der Phasengrenzschicht bricht zudem bei sehr hohen Amplituden zusammen: Die Aufnahme von Gegenionen in die Grenzschicht ist so schnell, dass der Transport von Ionen aus dem Volumen durch die Diffusionsschicht limitierend wird. An dem Übergang zwischen Phasengrenzschicht und Diffusionsschicht entsteht eine Verarmungszone. Dies führt zu einer

Ausbreitung der Phasengrenzschicht in die entstandene Verarmungszone. Dieser Übergang von einem linearen zu einem nicht-linearen Verhalten verschiebt sich bei Einbeziehung des Eigenvolumens der Ionen bezüglich der differentiellen Kapazität des diffusen Bereichs zu wesentlich höheren Amplituden, wenn die Ionenkonzentration gleichzeitig hoch ausfällt. Dies hat vor allem für Experimente mit so hoch konzentrierten Systemen wie ILs die wichtige Konsequenz, dass selbst bei Anlegen hoher zeitlich veränderlicher Spannungen eine lineare Antwort zu erwarten ist und dass Gleichung 17 auch hier gültig sein sollte.

Zhao schließlich führte analoge Betrachtungen durch, berücksichtigte dabei allerdings nicht nur das Eigenvolumen der Ionen sondern auch die kurzreichweitigen, interionischen Coulomb-Wechselwirkungen [Zhao11]. Dabei kam er zu dem Ergebnis, dass Gleichung 17 für ionisch dichte Systeme revidiert werden muss. Der von ihm gefundene Ausdruck für die Zeitkonstante der Aufladung der Phasengrenzschicht enthält die elektrostatische Korrelationslänge l_c als weiteren wichtigen Parameter (Gleichung 18):

(Gl. 18)
$$\tau_c^{**} = \frac{\lambda_D^{3/2} \cdot L}{(D \cdot l_c^{1/2})}$$

Obwohl Zhao die Vorhersagen seiner Analyse mit den Ergebnissen von numerischen Simulationen verglichen und hierbei gute Übereinstimmungen gefunden hat, muss sich noch zeigen, inwiefern diese neue Zeitkonstante für die Auswertung von experimentell erhaltenen Daten von Relevanz ist.

EINFLUSS DER SPEZIFISCHEN ADSORPTION AUF DIE DIFFERENTIELLE KAPAZITÄT DER PHASENGRENZSCHICHT ELEKTROLYT|ELEKTRODE. Bei den bisherigen Betrachtungen der Struktur der Phasengrenzschichten zwischen ILs und Elektronenleitern und der differentiellen Kapazität dieser Phasengrenzschichten in diesem Abschnitt wurde das Phänomen der spezifischen Adsorption nur am Rande erwähnt und nicht weiter berücksichtigt. Trulsson et al. haben jedoch über MC-Simulationen bereits gezeigt, in welchen sie nicht-elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Oberflächenatomen der Elektrode und den Ionen berücksichtigten, dass die differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht IL|Elektrode vor allem in der Nähe des pzc durch eine spezifische Adsorption der Ionen beeinflusst werden kann [Tru10]. In diesem Abschnitt soll kurz auf wesentliche Aspekte eingegangen und der Beitrag dieses Prozesses zur differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht diskutiert werden. Die Ausführungen gehen dabei im Wesentlichen zunächst auf das Kapitel „Adsorption on metal electrodes: principles“ aus dem Lehrbuch von Schmickler und Santos ein [Schm10: 51 ff.].

Im Allgemeinen spricht man von spezifischer Adsorption, wenn die Konzentration einer Ionensorte aber auch einer neutralen Spezies in der Phasengrenzschicht Elektrolyt|Elektrode höher ist, als man bei ausschließlicher Berücksichtigung von elektrostatischen Wechselwirkungen erwarten würde. Ursache für dieses Phänomen sind nicht-coulombartige Wechselwirkungen zwischen der geladenen oder neutralen Spezies und den Atomen der Elektrodenoberfläche. Diese Wechselwirkungen können eher schwach ausfallen (z. B. Van-der-Waals-Wechselwirkungen). Dann spricht man von Physisorption. Aber es können auch kovalente Bindungen zwischen den Oberflächenatomen und der Spezies aufgebaut werden. In

diesem Fall liegt eine Chemisorption vor. Bei der Chemisorption kommt es zu einer partiellen Ladungsübertragung von der adsorbierenden Spezies auf die Oberflächenatome (im Falle von Anionen) oder von den Oberflächenatomen auf die adsorbierende Spezies (im Falle von Kationen). Diesem Vorgang wird mit dem Konzept der Elektrosorptionsvalenz l_{ES} Rechnung getragen. Diese ist als Änderung der Oberflächenladungsdichte auf der Elektrode σ mit einer Änderung der Grenzflächenüberschusskonzentration Γ_i der adsorbierenden Spezies i bei konstantem Potential $\Delta\varphi$ und konstanten Grenzflächenüberschusskonzentrationen aller anderen im Elektrolyten gelöster Spezies definiert (Gleichung 19):

$$(Gl. 19) \quad l_{ES} = \frac{1}{e} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma_i} \bigg|_{\Delta\varphi, \Gamma_j \neq \Gamma_i}$$

Für Cl^- , Br^- und I^- -Ionen wurden in Kontakt mit Hg am pzc Werte von -0,2, -0,34 und -0,45 bestimmt [Schm10]. Dies deutet darauf hin, dass die Tendenz zur partiellen Ladungsübertragung in dieser Reihe vom Cl^- zum I^- -Ion ansteigt.

Ein Maß für die „Menge“ an adsorbierter Spezies stellt der Bedeckungsgrad θ_{ad} dar. Es gibt mehrere Definitionen für diese Größe. Eine eindeutige und im Folgenden zunächst verwendete Definition entstammt der Oberflächenforschung: θ_{ad} gibt das Verhältnis aus der Anzahl adsorbierter Spezies zu der Anzahl der Oberflächenatome an.

Der Bedeckungsgrad θ_{ad} hängt von der Konzentration der adsorbierenden Spezies im Volumen c_i und dem Unterschied zwischen dem chemischen Standard-Potential der Spezies in der Adsorbatschicht $\mu_{i,ad}^0$ und dem chemischen Standard-Potential der Spezies in der Lösung $\mu_{i,sol}^0$ ab. Werden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen oder Atomen dieser Spezies innerhalb der Adsorbatschicht vernachlässigt und die Adsorbatschicht somit im Rahmen eines zweidimensionalen Gitter-Gas-Modells behandelt, resultiert als entsprechender Zusammenhang die Langmuir-Isotherme (Gleichung 20).

$$(Gl. 20) \quad \frac{\theta_{ad}}{1-\theta_{ad}} = \frac{c_i}{c^0} \cdot \exp\left(\frac{\mu_{i,sol}^0 - \mu_{i,ad}^0}{k_B \cdot T}\right) = \frac{c_i}{c^0} \cdot \exp\left(\frac{\Delta\mu_i^0}{k_B \cdot T}\right)$$

Werden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen beziehungsweise Atomen der adsorbierenden Spezies phänomenologisch durch Hinzufügen eines weiteren Energieterms berücksichtigt, welcher proportional zu θ_{ad} ist, gelangt man zur Frumkin-Isotherme (Gleichung 21) [Frum26]:

$$(Gl. 21) \quad \frac{\theta_{ad}}{1-\theta_{ad}} = \frac{c_i}{c^0} \cdot \exp\left(\frac{\Delta\mu_i^0}{k_B \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{G \cdot \theta_{ad}}{k_B \cdot T}\right)$$

Die Konstante G ist positiv bei einer repulsiven Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen beziehungsweise Atomen und negativ bei einer attraktiven Wechselwirkung. Für $G = 0$ geht die Frumkin-Isotherme in die Langmuir-Isotherme über.

Bei Vorliegen eines Gradienten des elektrischen Potentials zwischen Elektrodenoberfläche und Volumen muss statt dem chemischen das elektrochemische Potential der adsorbierenden

Spezies betrachtet werden. Im Gleichgewicht ist das elektrochemische Potential der adsorbierenden Spezies innerhalb der Adsorbatschicht $\tilde{\mu}_{i,ad}$ gleich dem elektrochemischen Potential dieser Spezies im Volumen $\tilde{\mu}_{i,sol}$ (Gleichung 22).

$$(Gl. 22) \quad \tilde{\mu}_{i,ad} = \tilde{\mu}_{i,sol} :$$

$$\mu_{i,ad}^0 + k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\theta_{ad}}{1-\theta_{ad}}\right) + z \cdot e \cdot \Delta\varphi = \mu_{i,sol}^0 + k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right)$$

Der Ausdruck für die Langmuir-Isotherme lässt sich somit bei Vorliegen eines Gradienten des elektrischen Potentials zwischen Elektrodenoberfläche und Volumen folgendermaßen schreiben (Gleichung 23):

$$(Gl. 23) \quad \frac{\theta_{ad}}{1-\theta_{ad}} = \frac{c_i}{c^0} \cdot K \cdot \exp\left(-\frac{z \cdot e \cdot \Delta\varphi}{k_B \cdot T}\right)$$

$$\text{mit } K = \exp\left(\frac{\Delta\mu_i^0}{k_B \cdot T}\right)$$

Gleichung 23 liefert einen Zusammenhang zwischen dem Bedeckungsgrad θ_{ad} und dem Elektrodenpotential $\Delta\varphi$. Da der Bedeckungsgrad θ_{ad} und die durch spezifische Adsorption aufgebrauchte Zusatzladung q_{ad} proportional zueinander sind, kann nun gemäß Gleichung 6 der Beitrag zur differentiellen Gesamtkapazität der Phasengrenzschicht berechnet werden (Gleichung 24).

$$(Gl. 24) \quad C_{ad} = \left. \frac{dq_{ad}}{d\Delta\varphi} \right|_{p,T} = N_{OA} \cdot z \cdot e \cdot \left. \frac{d\theta_{ad}}{d\Delta\varphi} \right|_{p,T}$$

$$C_{ad} = N_{OA} \cdot \frac{(z \cdot e)^2}{k_B \cdot T} \cdot \frac{K \cdot \frac{c_i}{c^0} \cdot \exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \Delta\varphi}{k_B \cdot T}\right)}{\left(1 + K \cdot \frac{c_i}{c^0} \cdot \exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \Delta\varphi}{k_B \cdot T}\right)\right)^2}$$

$$C_{ad} = H \cdot \frac{K \cdot \frac{c_i}{c^0} \cdot \exp\left(-\frac{z \cdot e \cdot \Delta\varphi}{k_B \cdot T}\right)}{\left(K \cdot \frac{c_i}{c^0} + \exp\left(-\frac{z \cdot e \cdot \Delta\varphi}{k_B \cdot T}\right)\right)^2} \quad \text{mit } H = N_{OA} \cdot \frac{(z \cdot e)^2}{k_B \cdot T}$$

C_{ad} ist die differentielle Kapazität der spezifischen Adsorption, N_{AO} die Oberflächendichte der Atome des Elektrodenmaterials und H fasst den ersten Term zusammen, welcher nur Konstanten aufweist. Achatz et al. haben 1979 bei Untersuchungen der Phasengrenzschicht Hg|Borax ausgehend von leicht anderen Annahmen den gleichen Ausdruck für die differentielle Kapazität der spezifischen Adsorption erhalten [Ach79a, Ach79b]. Allerdings haben sie festgestellt, dass die experimentell erhaltenen Kurven für die Potentialabhängigkeit des Beitrages der spezifischen Adsorption zur differentiellen Kapazität der

Phasengrenzschicht deutlich flacher ausfallen, als es Gleichung 24 vorhersagt, weshalb sie einen Korrekturterm einfügten (Gleichung 25).

$$(Gl. 25) \quad C_{ad} = H \cdot \frac{K \cdot \frac{c_i}{c^0} \cdot \exp\left(-\frac{(1-f)z \cdot e \cdot \Delta\phi}{k_B \cdot T}\right)}{\left(K \cdot \frac{c_i}{c^0} + \exp\left(-\frac{(1-f)z \cdot e \cdot \Delta\phi}{k_B \cdot T}\right)\right)^2}$$

Der Parameter f variiert dabei zwischen 0 und 1. Abbildung 7 zeigt den potentialabhängigen Verlauf der auf H normierten differentiellen Kapazität $C_{ad}(\Delta\phi)$ für verschiedene Werte von $K \cdot (c_i/c^0)$ und f bei einer Temperatur von 298,15 K. Es wird dabei davon ausgegangen, dass sowohl Kationen ($z = +1$) als auch Anionen ($z = -1$) spezifisch adsorbieren können. Höher valente Ionen sollen hier nicht betrachtet werden. Eine Erhöhung von z hat den gleichen Einfluss auf den Kurvenverlauf wie eine Erniedrigung von f . Aus Abbildung 7 geht hervor, dass eine Erhöhung von f dazu führt, dass Maxima in C_{ad} breiter ausfallen. Bei $K \cdot (c_i/c^0) = 1$ tritt nur ein Maximum bei $\Delta\phi = 0$ V auf. Für $K \cdot (c_i/c^0) > 1$ tritt im gleichen Abstand von $\Delta\phi = 0$ V sowohl im kathodischen als auch im anodischen Bereich ein Maximum auf. Mit zunehmendem größerem $K \cdot (c_i/c^0)$ driften die Maxima auseinander und die Werte für C_{ad}/H fallen nahe dem pzc deutlich kleiner aus. Hier wurde die Potentialabhängigkeit der auf H normierten differentiellen Kapazität C_{ad} visualisiert. Der absolute Wert hängt sowohl von $K \cdot (c_i/c^0)$ als auch vor allem von H ab. In H wiederum ist die Oberflächendichte der Atome des Elektrodenmaterials enthalten. Diese beträgt im Falle einer Au(111)-Oberfläche $1,38 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^2$ und im Falle einer Cu(111)-Elektrode $1,76 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^2$ [Hüm07]. Mit diesen Werten lassen sich am pzc z.B. für $K \cdot (c_i/c^0) = 1$ differentielle Kapazitäten von bis zu 1 mF/cm^2 berechnen. Dies ist deutlich größer als experimentell erhaltene Werte von etwa $50 - 250 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$ [z. B. Ker02, Paj96, Paj11a].

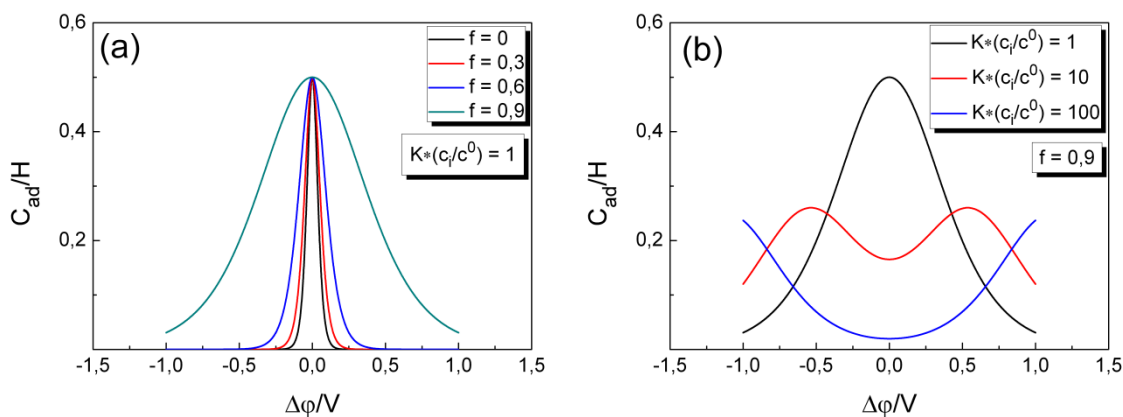


Abbildung 7: $C_{ad}(\Delta\phi)/H$ in Abhängigkeit von (a) f und (b) $K \cdot (c_i/c^0)$ bei einer Temperatur von 298,15 K.

Allerdings weist die Adsorbatschicht typischerweise eine geringere Dichte auf als die Elektrodenoberfläche. Es wird also nicht pro Metallatome ein Molekül beziehungsweise ein Atom der Spezies adsorbiert. Daher muss man in Gleichung 24 und 25 N_{AO} eigentlich durch die maximale Oberflächenkonzentration der adsorbierenden Spezies $N_{ad,max}$ ersetzen. $N_{ad,max}$ selbst ist allerdings wiederum eine Funktion des Elektrodenpotentials. Hier können je nach

Elektrodenpotential sogar Phasenübergänge innerhalb der Adsorbatschicht auftreten, welche mit einer räumlichen Umorientierung der adsorbierten Moleküle beziehungsweise einer anderen zweidimensionalen Anordnung der adsorbierten Spezies generell und somit mit einem anderen Wert für $N_{ad,max}$ verbunden sind [z.B. Paj96, Schm10]. Dass darüber hinaus eine potentialinduzierte Rekonstruktion der Elektrodenoberfläche eintreten kann, wodurch sich die Struktur des Templates für die Adsorption ändert, macht eine theoretische Vorhersage des tatsächlichen Verlaufs und der Werte von $C_{ad}(\Delta\varphi)$ beziehungsweise $C_{ad}(E)$ umso schwieriger.

Es muss an dieser Stelle zudem erwähnt werden, dass der über die hier vorgestellte Vorgehensweise zu erhaltende Ausdruck für die differentielle Kapazität der spezifischen Adsorption sehr stark von dem zugrunde liegenden Modell abhängt. Gleichung 24 wurde ausgehend von der Annahme erhalten, dass die adsorbierten Moleküle beziehungsweise Ionen innerhalb der Adsorbatschicht nicht miteinander wechselwirken und der Bedeckungsgrad in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials mit einer Langmuir-Isothermen beschrieben werden kann. Diese Näherung dürfte auf reale Systeme nicht zutreffen. Wird allerdings von der Frumkin-Isotherme (Gleichung 21) ausgegangen, welche lediglich eine phänomenologische Korrektur bezüglich der Wechselwirkung zwischen den adsorbierenden Spezies berücksichtigt, kann bereits ein einfacher Ausdruck für $C_{ad}(\Delta\varphi)$ nicht mehr erhalten werden.

Anwendung findet die Frumkin-Isotherme bei der Beschreibung der Adsorption neutraler Spezies auf Elektrodenoberflächen [Dam64, Frum26, Schm10]. Generell wurde hier beobachtet, dass sich die Adsorption von neutralen Molekülen auf ein enges Potentialfenster um das pzc herum beschränkt. Bei höheren Potentialen beziehungsweise höherer Elektrodenladung werden die adsorbierten Moleküle durch polare Lösungsmittelmoleküle und spezifisch adsorbierende Ionen verdrängt. Ein von Frumkin entwickeltes Modell soll an dieser Stelle erwähnt werden, da es auch für ILs eine gewisse Relevanz haben könnte [Frum26]. Nach diesem Modell lässt sich die Elektrodenoberfläche nahe dem pzc in zwei verschiedene Domänen unterteilen. So gibt es Bereiche, welche von den Adsorbatmolekülen bedeckt sind, und solche, welche entweder mit dem Lösungsmittel oder spezifisch adsorbierenden Ionen in Kontakt stehen. Diese Domänen weisen damit eine unterschiedliche Kapazität auf. Nach Frumkin verhält sich ein solches System wie zwei parallel zueinander geschaltete Kondensatoren. Im Falle von ILs liegt zwar kein Lösungsmittel vor, jedoch weisen die molekularen Ionen teilweise sehr ausgedehnte, neutrale Strukturelemente wie Alkylketten auf. Diese stehen vermutlich am pzc in Kontakt mit der Elektrodenoberfläche, während die geladenen Strukturelemente von Anionen und Kationen in ionischen Domänen untereinander wechselwirken. Wird die Elektrode geladen, werden die entgegengesetzt geladenen Strukturelemente von Anionen oder Kationen, je nach Vorzeichen der Elektrodenladung, angezogen und verdrängen die neutralen Strukturelemente von der Oberfläche. Auch hier könnte Frumkins Modell angewendet werden.

Abschließend soll noch ein weiterer kurzer Ausflug in die Dynamik der Ausbildung der Phasengrenzschicht unternommen werden, um zu untersuchen, wie sich das Phänomen der spezifischen Adsorption auf das Impedanzspektrum auswirken sollte. Eine ausführliche

Diskussion hierzu findet sich z. B. in [Ker02]. Es sollen hier nur die wesentlichen Ergebnisse vorgestellt werden.

Das von Kerner und Pajkossy angewandte Modell, welches auf Überlegungen von Dolin und Ershler sowie Frumkin und Melik-Gaykazyan zurückgeführt werden kann, geht davon aus, dass in dem Elektrolyten ein Leitsalz im Überschuss vorliegt, dessen Ionen nicht spezifisch adsorbieren. Diese bilden im Wesentlichen die diffuse Schicht aus, um die Elektrodenladung zu kompensieren. Neben dem Leitsalz ist allerdings noch ein anderes Salz in geringer Konzentration in dem Elektrolyten gelöst, bei welchem entweder die Kationen oder die Anionen oder beide spezifisch adsorbieren [Ker02]. Bei Vernachlässigung der differentiellen Kapazität des Volumens wird folgender Ausdruck für die Impedanz eines solchen Systems Elektrolyt|Metallelektrode gefunden, bei welchem eine spezifische Wechselwirkung zwischen der Elektrodenoberfläche und Ionen aus dem Elektrolyten, welche neben einem im Überschuss vorliegenden Leitsalz vorliegen, zugelassen wird (Gleichung 26):

$$(Gl. 26) \quad \hat{Z}(\omega) = R_{Bulk} + \frac{1}{i \cdot \omega \cdot \Delta C_1 + \frac{1}{R_{ad} + \frac{\sigma_{ad}}{\sqrt{i \cdot \omega}} + \frac{1}{i \cdot \omega \cdot \Delta C_2}}}$$

mit $\Delta C_2 = C_{ad}$

ΔC_1 ist die differentielle Kapazität, welche auf die rein elektrostatische Aufladung der Phasengrenzschicht durch die Ionen des „inerten“ Leitsalzes zurückgeführt werden kann, ΔC_2 ist die differentielle Kapazität C_{ad} der spezifischen Adsorption der Ionen der Minoritätskomponente, R_{ad} ist der Adsorptionswiderstand und σ_{ad} ist ein empirischer Parameter [Paj11a]. Gleichung 26 lässt sich über folgenden Äquivalentschaltkreis veranschaulichen (Abbildung 8).

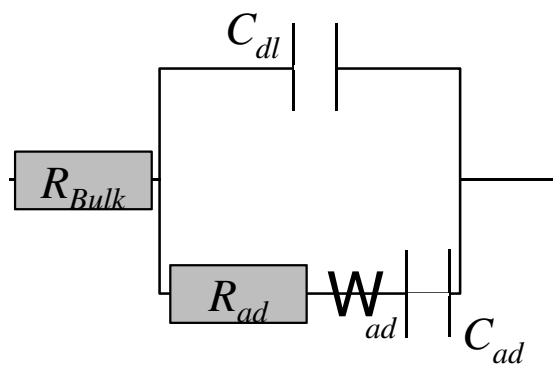


Abbildung 8: Äquivalentschaltkreis zur Beschreibung eines Systems Elektrolyt|Elektrode, bei welchem neben einem im Überschuss vorliegenden nicht adsorbierenden Leitsalz ebenfalls eine spezifisch adsorbierende Komponente vorliegt [nach Ker02, Paj96, Paj08].

R_{Bulk} ist seriell zur Impedanz der Phasengrenzschicht geschaltet. Diese setzt sich aus zwei parallel geschalteten Einheiten zusammen: der Impedanz der elektrostatisch bedingten Aufladung der Phasengrenzschicht durch die im Überschuss vorliegenden Ionen des Leitsalzes und der Impedanz des Adsorptionsprozesses, welcher vornehmlich der

Minoritätskomponente zugeschrieben wird. Die elektrostatische Aufladung der Phasengrenzschicht wird durch den Kondensator C_{dl} mit der differentiellen Kapazität ΔC_1 symbolisiert. Die Impedanz des Adsorptionsprozesses setzt sich aus einer seriellen Schaltung des Adsorptionswiderstands R_{ad} , eines Warburg-Elements W_{ad} und schließlich des Kondensators C_{ad} mit der differentiellen Kapazität ΔC_2 zusammen. R_{ad} beschreibt eine partielle Ladungsübertragung zwischen adsorbierender Spezies und geladener Elektrode und W_{ad} könnte als auf den ersten Blick als Diffusion der adsorbierenden Spezies an die Elektrodenoberfläche interpretiert werden, ist aber wahrscheinlich ein eher empirischer Parameter [Ker02, Paj11a].

Bemerkenswert ist hierbei Folgendes: Die Beiträge durch die rein elektrostatische Aufladung der Phasengrenzschicht und durch die spezifische Adsorption zur differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht sind *additiv* und die zugehörigen Kondensatoren sind im obigen Schaltkreis *parallel* zueinander geschaltet. Dies steht auf den ersten Blick im Widerspruch zum klassischen Sternmodell, welches die Beiträge durch eine innere Helmholtz-Schicht, welcher auch die spezifisch adsorbierten Ionen zugerechnet werden, und durch die rein elektrostatische Aufladung, also die Akkumulierung von Gegenionen in der äußeren Helmholtz-Schicht und in der diffusen Schicht, als *serielle* Schaltung behandelt. Allerdings wird in dem hier betrachteten Modell auch davon ausgegangen, dass die elektrostatische Aufladung der Phasengrenzschicht und die spezifische Adsorption unterschiedlichen Spezies zugeschrieben werden kann. Wird kein inertes Salz im Überschuss zugesetzt, so sind beide Prozesse auf dieselbe Spezies zurückzuführen: Gegenionen, welche sich zunächst in der äußeren Helmholtz-Schicht aufhalten, gehen in die innere Helmholtz-Schicht über und wechselwirken spezifisch mit der Elektrodenoberfläche. Elektrostatische Aufladung und spezifische Adsorption sind gekoppelt und R_{ad} und W_{ad} beschreiben die Kinetik des Ionenaustausches zwischen innerer und äußerer Helmholtz-Schicht [Paj11a].

In Abbildung 9 ist ein Impedanzspektrum, wie es nach obigen Schaltkreis (Abbildung 8) und Vernachlässigung von C_{Bulk} erwartet werden kann, in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität schematisch dargestellt. Es tritt ein Halbkreis auf, der bei ΔC_1 auf der realen Achse beginnt und bei $\Delta C_1 + \Delta C_2$ auf der realen Achse endet. Der Durchmesser des Halbkreises entspricht $\Delta C_2 = C_{ad}$. Die Form wird zudem von der Kinetik des Adsorptionsprozesses beeinflusst. Wenn Diffusion keine Rolle spielt, ist der Halbkreis nahezu ideal. Spielt Diffusion allerdings eine Rolle, so ist der Halbkreis unterdrückt. Bei Berücksichtigung von C_{Bulk} würde man in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität allerdings zwei Halbkreise erwarten, die sich auch teilweise überlagern können, falls sich die zugehörigen Zeitkonstanten nicht genügend voneinander unterscheiden. So beginnt der erste Halbkreis im Hochfrequenzlimit bei C_{Bulk} und endet, eventuell nach Extrapolieren, bei $C_{Bulk} + \Delta C_1$ auf der realen Achse. Der Durchmesser dieses Halbkreises entspricht der differentiellen Kapazität der rein elektrostatischen Aufladung der Phasengrenzschicht. Der zweite Halbkreis beginnt bei $C_{Bulk} + \Delta C_1$ und endet im Niederfrequenzlimit bei $C_{Bulk} + \Delta C_1 + \Delta C_2$ auf der realen Achse. Der Durchmesser dieses Halbkreises entspricht der differentiellen Kapazität der spezifischen Adsorption. Die differentielle Gesamtkapazität der Phasengrenzschicht C_{Int} ergibt sich als Summe aus ΔC_1 und ΔC_2 .

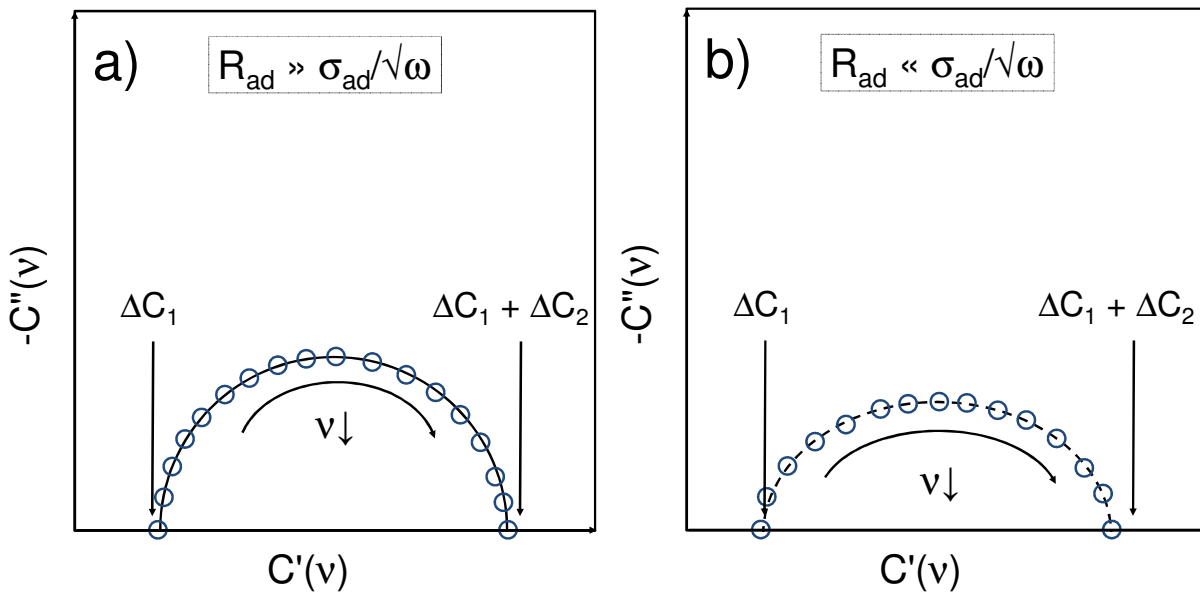


Abbildung 9: Zu erwartende Kurvenverläufe Systeme, die sich mit dem Äquivalentschaltkreis aus **Abb. 8** beschreiben lassen. **a)** zeigt den Verlauf für niedrige Warburgimpedanzen, **b)** denjenigen für hohe Warburgimpedanzen.

Ob sich das von Kerner und Pajkossy diskutierte Modell und damit auch der Schaltkreis aus Abbildung 8 auf die Phasengrenzschicht IL | Elektrode übertragen lassen, ist fraglich. Im Falle von ILs würden sowohl der Prozess der spezifischen Adsorption als auch die elektrostatisch bedingte Aufladung der Phasengrenzschicht immer von den gleichen Spezies übernommen. In kürzlich erschienenen Veröffentlichungen der Gruppen um Pajkossy et al. und Lust et al. zeigt sich, dass es von vielen Faktoren, wie dem Elektrodenpotential, der eingesetzten IL und dem Elektrodenmaterial, abzuhängen scheint, ob der Frumkin-Melik-Gaikazyan-Schaltkreis für die Analyse der EIS-Daten verwendet werden kann oder durch Hinzufügen weiterer Elemente modifiziert werden muss [Gna10, Gna11, Gna12, Sii10a, Sii10b]. Allerdings sollte an dieser Stelle die Sinnhaftigkeit eines Schaltkreises, in welchem schließlich neun verschiedene Elemente mit teilweise jeweils zwei freien Parametern enthalten sind, obwohl mit diesem ein auf den ersten Blick recht einfaches System beschrieben werden soll, durchaus hinterfragt werden dürfen [Gna11]. Pajkossy kommt in einer kritischen Diskussion der EIS-Ergebnisse, welche bei Messungen an dem System Au(111) | [BMIm]PF₆ erhalten wurden, zu dem Schluss, dass sich die Daten am besten durch einen Schaltkreis beschreiben lassen, bei welchem R_{ad} , W_{ad} und C_{ad} zu einem CPE zusammengefasst werden. Dieses beschreibe sehr langsame Austauschprozesse zwischen Ionen in der inneren und der äußeren Helmholtz-Schicht [Paj11a]: „*Double-layer formation and rearrangement in ionic liquids [...] are very slow processes manifesting themselves as a parallel combination of a capacitance and a CPE.*“

ERWEITERTES KONZEPT DES POTENTIALS AM LADUNGSNULLPUNKT. Bereits zuvor in diesem Kapitel wurde das pzc eingeführt. Jedoch wurde dabei das Phänomen der spezifischen Adsorption nicht berücksichtigt. Wird der spezifischen Adsorption jedoch Rechnung getragen, so muss man eigentlich drei verschiedene ausgezeichnete Potentiale unterscheiden [Paj11a, Schm10]:

- Die Elektrode stehe in Kontakt mit einer Lösung inerte Ionen, d. h. es findet keine spezifische Adsorption statt. An einem bestimmten Potential ist sowohl innerhalb der elektrolytseitigen Phasengrenzschicht als auch auf der Elektrodenoberfläche keine Überschussladung. Das ist das so genannte Potential am Nullpunkt der freien Ladung (engl. *potential of zero free charge*, kurz: pzfc).
- Die Elektrode stehe in Kontakt mit einer Lösung, die sowohl inerte als auch spezifisch adsorbierende Ionen enthält. An einem bestimmten Potential ist die elektronische Oberflächenladung der Elektrode gleich Null und auch die Summe aller ionischen Ladungen auf der Elektrolytseite der Phasengrenzschicht ist gleich Null (Gleichung 27).

$$(Gl. 27) \quad d\sigma = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \Delta \varphi} \right|_{\Gamma} \cdot d\Delta \varphi + \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma} \right|_{\Delta \varphi} \cdot d\Gamma = 0$$

Dieses Potential wird Potential am Nullpunkt der Gesamtladung (engl. *potential of zero total charge*, kurz: pztc) genannt.

- Die Elektrode stehe in Kontakt mit einer wässrigen Lösung. In direkter Nachbarschaft zu Elektrodenoberfläche bildet sich eine Wasserdipolschicht aus. Die räumliche Ausrichtung der Wasserdipole ist dabei eine Funktion des Elektrodenpotentials. An einem bestimmten Potential kommt es zu einem „Umklappen“ der Dipole. Dieses Potential heißt Potential der maximalen Entropie (engl. *potential of maximum entropy*, kurz: pme).

1.2.2 MC- UND MD-SIMULATIONEN

Inspiziert vor allem durch Kornyshevs theoretische Behandlung der Phasengrenzschicht zwischen ILs und geladenen elektronischen Leitern [Kor07] wurden in der Folge sowohl zahlreiche Monte-Carlo(MC)- als auch Molekulardynamik(MD)-Simulationen durchgeführt, um dieses System zu studieren.

2007 waren Reed, Lanning und Madden vermutlich die ersten, die mittels MD-Simulation die Potentialabhängigkeit der Phasengrenzschichtstruktur zwischen einer IL und einer Metallelektrode untersuchten [Reed07]. Als „IL“ verwendeten sie ein äquimolares Gemisch aus KCl und LiCl und als Elektrodenmaterial Pt. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ionen wurden ebenso berücksichtigt wie Wechselwirkungen zwischen den Ionen und im Metall induzierten Spiegelladungen. Die erhaltenen ortsabhängigen Konzentrationsprofile zeigen eine Feinstruktur, wobei interessanterweise sowohl bei einer positiven als auch negativen Aufladung der Pt-Elektrode Cl⁻-Ionen in der innersten Schicht der Phasengrenzschicht präsent sind. Die viel größeren K⁺-Ionen können sich verglichen mit den kleineren Li⁺-Ionen der negativ geladenen Elektrodenoberfläche weiter annähern. Intuitiv ist eher das Gegenteil zu erwarten. Allerdings koordinieren die Cl⁻-Ionen stärker an die Li⁺-Ionen und „ziehen“ diese in Richtung Volumen. Eine weitere interessante Beobachtung zeigt sich bei der Betrachtung der Abstandsabhängigkeit des Potentials. Dieses fällt bereits innerhalb eines Abstands von der Elektrodenoberfläche größtenteils ab, welcher nicht größer als der Platzbedarf eines Ionenpaares ist, weshalb die Struktur und Dynamik dieser *innersten* Schicht die Kapazität der Phasengrenzschicht bestimmen sollte.

Fedorov und Kornyshev führten MD-Simulationen an einem System durch, bei welchem sie die Ionen als einfach geladene Kugeln mit einheitlicher Größe behandelten und interionische Wechselwirkungen zuließen [Fed08a]. Verglichen mit den Vorhersagen, welche Kornyshevs Gitter-Gas-Modell [Kor07] trifft, lieferte die Simulation ebenfalls einen glockenförmigen Verlauf für die differentielle Kapazität. Allerdings treten vor allem in der Nähe des pzc deutliche Diskrepanzen zwischen den theoretisch zu erwartenden Werten für die differentielle Kapazität und dem Resultat der Simulation auf: Die simulierte Kurve liegt hier deutlich unter dem von der Theorie vorhergesagten Verlauf. Die Ursache hierfür sahen die Autoren im *overscreening* Effekt, welcher in Kornyshevs Theorie nicht erfasst wird, sich jedoch bezüglich der Simulationsergebnisse in oszillierenden Ladungsdichteverläufen vor der Elektrodenoberfläche zeigt. In der bereits dargestellten späteren Korrektur des Kornyshev-Modells, welche kurzreichweitige interionische Wechselwirkungen berücksichtigt und somit den *overscreening* Effekt mit einbezieht, zeigt sich ebenfalls, dass hierdurch in der Nähe des Nullladungspotentials die Werte für die differentielle Kapazität im Vergleich zu dem ursprünglichen Ansatz niedriger ausfallen [Baz11]. Für hohe Elektrodenpotentiale stimmen Theorie und Simulation wieder überein. Hier bestimmt der bereits behandelte Sättigungseffekt (*lattice saturation*) den Verlauf der differentiellen Kapazität. Zudem zeigte sich, dass die Berücksichtigung einer inneren Helmholtz-Schicht bewirkt, dass der simulierte und der theoretisch zu erwartende Verlauf nahezu übereinander liegen.

In einer weiteren Veröffentlichung aus dem Jahr 2008 berichteten die gleichen Autoren über die Ergebnisse analoger Simulationen, jedoch mit dem Unterschied, dass nun der Einfluss der

Ionengröße auf den potentialabhängigen Verlauf der differentiellen Kapazität in den Blickpunkt gerückt wurde [Fed08b]. Den kugelförmigen Kationen wurde ein doppelt so großer Radius zugewiesen wie den ebenfalls kugelförmigen Anionen. Zwar wurde auch hier wieder ein glockenförmiger Kurvenverlauf erhalten, jedoch zeigten sich deutliche Unterschiede zu dem Fall einer einheitlichen Ionengröße. Das globale Maximum der differentiellen Kapazität ist zu positiven Elektrodenpotentialen bezogen auf das pzc hin verschoben, und der anodische Ast der Kurve weist deutlich höhere Werte auf als der kathodische. Der erste Effekt wurde mit der unterschiedlichen Größe von Kationen und Anionen in Verbindung gebracht. Der zweite Effekt hingegen wurde von den Autoren damit erklärt, dass der Packungsparameter γ für den Fall unterschiedlich großer Ionen wohl selbst eine Funktion des Elektrodenpotentials ist: Die kleinere Ionensorte kann sich effektiver packen und daher fällt in dem Potentialbereich, in welchem die kleinere Ionensorte innerhalb der Phasengrenzschicht akkumuliert vorliegt, die maximal mögliche Ionenkonzentration höher aus, als wenn die größere Ionensorte dort aufkonzentriert wird. Die beiden hier gemachten Beobachtungen wurden von Kornyshev bereits bei der Vorstellung seines einfachen Gitter-Gas-Modells vorhergesagt [Kor07].

Feng, Zhang und Qiao berücksichtigten bei ihrer atomistischen MD-Simulation der Phasengrenzschicht zwischen 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrat (kurz: [BMIm] NO_3) und einer planaren Elektrode sowohl die genaue chemische Struktur als auch die Delokalisation der Ladung der Ionen [Feng09]. Sie beobachteten dabei selbst am Nullladungspotential oszillierende Ladungsdichte-Abstandskurven. Der *overscreening* Effekt scheint, wie bereits von Kornyshev postuliert [Kor07], ein universell auftretendes Phänomen der Phasengrenzschicht zwischen Elektroden und ionisch dichten Medien zu sein. Die Konzentration an [BMIm] $^+$ -Ionen in direkter Nachbarschaft zur Elektrodenoberfläche ist bei jedem Elektrodenpotential hoch. Dies führt dazu, dass auch NO_3^- -Ionen tendenziell angezogen werden. Wird das Potential ausgehend vom Nullladungspotential in anodische Richtung erhöht, so fällt allerdings die relative Erhöhung der Anionenkonzentration in der Phasengrenzschicht zunächst niedrig aus, da die Anionen für eine weitere Annäherung an die Elektrode einen Teil ihrer aus Kationen bestehenden „Solvathülle“ aufgeben müssten. Die differentielle Kapazität ist daher zunächst recht niedrig. Wird das Potential allerdings weiter erhöht, so wird die Hinderung durch den erwähnten Desolvationsprozess überwunden und die Anionenkonzentration in der Phasengrenzschicht steigt ebenso wie die differentielle Kapazität stark an. Erfolgt ausgehend vom Nullladungspotential eine Erhöhung des Potentials in kathodische Richtung, so steigt die Kationenkonzentration innerhalb der Phasengrenzschicht kaum an. Aufgrund ihres sterischen Anspruchs ist es schwierig, weitere [BMIm] $^+$ -Ionen an die geladene Elektrodenoberfläche anzunähern. Vielmehr kann beobachtet werden, wie die kleineren NO_3^- -Ionen von der zunehmend negativ geladenen Elektrode in Richtung Volumen abrücken. Dies führt dazu, dass der Überschuss an positiver Ladung in der Phasengrenzschicht zunehmend größer ausfällt und die Elektrodenladung ausgeglichen werden kann. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Reaktion der Anionen auf Änderungen des Elektrodenpotentials in dem betrachteten System die differentielle Kapazität bestimmt. Eine weitere, sehr interessante Entdeckung machten die Autoren bezüglich der Lage des Nullladungspotential: Die differentielle Kapazität weist hier im Gegensatz zu den theoretischen Vorhersagen weder ein Minimum noch ein Maximum auf [Kor07].

Wahrscheinlich motiviert durch die von Lauw et al. durchgeführten SCMFT-Berechnungen der potentialabhängigen differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht zwischen einer planaren Elektrode und einer IL, bei welcher die Ionen als aus verschiedenen polaren und apolaren Abschnitten bestehende Dendrimere modelliert wurden [Lauw09, Lauw10], verfeinerten Fedorov und Kornyshev in Zusammenarbeit mit Georgi ihr ursprüngliches Modellsystem und führten auf dieser Grundlage entsprechende MC-Simulationen durch [Fed08a, Fed08b]. Dabei wurden die Kationen als starre Kette zweier oder dreier Kugeln modelliert, wobei eine Kugel eine einfach positive Ladung trägt, während die andere beziehungsweise die anderen beiden neutral sind [Fed10, Geo10]. Das Anion hingegen wurde als einfach negativ geladene Kugel behandelt. Der resultierende potentialabhängige Verlauf der differentiellen Kapazität besitzt wiederum zwei Maxima, wobei sich beim Übergang hin zu „größeren“ Kationen zwar geringere Werte für die differentielle Kapazität aber derselbe Verlauf ergeben. Interessanterweise führt dagegen die Behandlung der Kationen und Anionen als einfach geladene Kugeln zu einem glockenförmigen Verlauf, auch wenn die gleiche Ionendichte wie bei dem verfeinerten Modell eingestellt wird. Die Autoren erklärten diese Beobachtung damit, dass die neutralen Bereiche der Kationen als „Platzhalter“ dienen können: Am Nullladungspotential liegen diese entweder flach auf der Elektrodenoberfläche auf oder die Kationen sind so ausgerichtet, dass der positiv geladene Kopf in Richtung Volumen und der neutrale Schwanz in Richtung Elektrode zeigen, um so besser mit den Anionen in der nächsten Schicht in Wechselwirkung treten zu können. Wird das Elektrodenpotential in kathodische Richtung erhöht, kommt es zur Umorientierung der Kationen. Die neutralen Bereiche werden verdrängt und die positiv geladene Kopfgruppe nähert sich der negativ geladenen Elektrodenoberfläche sehr nahe an, weshalb die differentielle Kapazität hier zunächst ansteigen kann. Wird das Elektrodenpotential dagegen in anodische Richtung erhöht, so werden die neutralen Abschnitte der Kationen durch die viel kleineren Anionen verdrängt, wodurch die differentielle Kapazität ebenfalls solange ansteigen kann, bis durch eine dichte Packung im innersten Bereich der Phasengrenzschicht eine Sättigung eingetreten ist.

Loth, Skinner und Shklovskii studierten mittels MC-Simulationen die Phasengrenzschicht zwischen einer planaren Elektrode und einem ionisch dichten System, bei welchem die Ionen als harte, unpolarisierbare Kugeln behandelt werden [Loth10]. Dabei berücksichtigten sie vor allem die Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den durch diese in der Elektrode induzierten Spiegelladungen. Diese starken Wechselwirkungen bedingen bei einem idealen Metall als Elektrode einen glockenförmigen Verlauf der potentialabhängigen differentiellen Kapazität, wobei die Werte nahe dem Nullladungspotential deutlich über der differentiellen Kapazität einer Helmholtz-Schicht liegen können. Wird jedoch ein Halbmateriale als Elektrode verwendet, so werden kamelhöckerartige Kurvenverläufe erhalten.

Trulsson et al. kritisierten die bisherige Herangehensweise von Fedorov et al. [Fed08a, Fed08b, Fed10, Geo10] und Lauw et al. [Lauw09, Lauw10], da bei den jeweiligen Simulationen nicht klar sei, ob die ILs überhaupt als flüssige und nicht eher als gasförmige Phase behandelt worden seien [Tru10]. Die Kritik stützte sich dabei unter anderem auf das Argument, dass attraktive Dispersionswechselwirkungen zwischen den Ionen bisher nicht berücksichtigt worden waren. Die Autoren bauten diese Wechselwirkungen in ihre MC-

Simulation der Phasengrenzfläche zwischen einer planaren Elektrode und einer IL ein. Die Kationen wurden als aus fünf Kugeln bestehende, flexible Pentamere modelliert, wobei allen Kugeln ein Lennard-Jones-Potential aufgeprägt wurde und eine Kugel eine einfach positive Ladung trägt. Die Anionen wurden dagegen als entsprechende Lennard-Jones-Monomere mit einfach negativer Ladung behandelt. Darüber hinaus konnte der Elektrode sowohl ein attraktives als auch ein repulsives nicht-elektrostatisches Potential bezüglich der Wechselwirkung mit den Ionen aufgeprägt werden. Werden attraktive Dispersionswechselwirkungen zwischen den Ionen zugelassen und zeigt die Elektrode eine schwach repulsive, nicht-elektrostatische Wechselwirkung mit den Ionen, so durchläuft die differentielle Kapazität am Nullladungspotential ein ausgeprägtes Minimum, welches von zwei Maxima umgeben wird. Dies lässt sich damit erklären, dass in der Nähe des Nullladungspotentials die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Ionen dafür sorgen, dass diese in Richtung Volumen gezogen werden und vor der Elektrodenoberfläche eine Verarmungszone geringerer Dichte entsteht. Wird nun die Elektrode aufgeladen, so werden Gegenionen an diese herangezogen und die differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht steigt an, bis der Sättigungseffekt infolge des sterischen Anspruchs der Ionen eintritt und die differentielle Kapazität zu höheren Elektrodenpotentialen wieder abnimmt. Wenn die Dispersionswechselwirkungen zwischen den Ionen ausgeschaltet werden, weist der Verlauf der potentialabhängigen differentiellen Kapazität kein Minimum mehr auf. Das Minimum am Nullladungspotential wird ebenfalls durch Einbeziehen einer attraktiven, nicht-coulombartigen Wechselwirkung zwischen der Elektrodenoberfläche und den Ionen angehoben und ist dann nur noch schwach ausgeprägt.

Wang et al. untersuchten die Struktur der Phasengrenzschicht zwischen ungeladenem Graphit und 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat (kurz: [BMIm]PF₆) sowie 1-Octyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat (kurz: [OMIm]PF₆) mittels MD-Simulationen und rückten hierbei insbesondere die räumliche Orientierung der Ionen in der Phasengrenzschicht in den Fokus [Wang10]. Sie machten die Beobachtung, dass vornehmlich die Imidazolium-Ionen mit der Oberfläche wechselwirken und spezifisch adsorbieren, wobei sich sowohl die positiv geladenen Ringe als auch die neutralen Alkylseitenketten parallel zur Oberfläche ausrichten. Darüber hinaus bilden sich in der Phasengrenzschicht einerseits Bereiche aus, in denen vor allem die polaren, geladenen Gruppen der Moleküle miteinander wechselwirken, und andererseits solche, in welchen die neutralen Alkylseitenketten agglomerieren. Die Phasengrenzschicht zeigt insgesamt im Vergleich zum Volumen infolge der effizienteren Packung eine höhere Kompressibilität. In einer Folgestudie untersuchten die Autoren den Einfluss der spezifischen Adsorption der Kationen auf die potentialabhängige differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht IL|Graphit [Si12]. Dazu führten sie MD-Simulationen an den Grenzschichten zwischen 1,3-Dimethylimidazoliumhexafluorophosphat (kurz: [DMIm]PF₆) sowie [BMIm]PF₆ und einer Graphitelektrode durch. Sie konnten beobachten, dass am Nullladungspotential die Imidazolium-Ionen an der Elektrode adsorbiert sind und über das π -System des positiv geladenen Rings mit dem π -System der Graphitoberfläche in Wechselwirkung treten, wodurch das Nullladungspotential für beide ILs positive Werte aufweist. Wird das Elektrodenpotential in kathodische Richtung erhöht, richtet sich der Ring weiter parallel zur Oberfläche aus, wohingegen sich die neutralen Alkylketten von der Oberfläche wegdrehen. Selbst bei Erhöhung des Elektrodenpotentials in anodische

Richtung sind die Imidazolium-Ionen noch in dem innersten Bereich der Phasengrenzschicht adsorbiert, jedoch kommt es mit weiterer Erhöhung des Potentials zu einer räumlichen Umorientierung: Die positiv geladenen Ringe verlassen die Oberfläche, wobei die neutralen Alkylketten die Kationen aber weiter an der Oberfläche verankern. Durch diese Umorientierung entstehen freie Plätze, in welche die Anionen eindringen können. Die resultierenden Verläufe der potentialabhängigen differentiellen Kapazität zeigen für beide ILs ein Minimum, welches von zwei Maxima flankiert wird. Entgegen der Intuition fällt das kathodische Maximum jedoch höher aus, obwohl die Anionen kleiner sind und sich somit der Oberfläche weiter annähern können sollten. Jedoch wird Letzteres gerade durch die spezifische Adsorption der Kationen über einen weiten Potentialbereich verhindert, was diese Beobachtung zu erklären vermag. Die Unterschiede bezüglich des generellen Kurvenverlaufs zwischen beiden ILs sind auf die unterschiedliche Größe beziehungsweise Symmetrie der Kationen zurückzuführen.

Tazi et al. zeigten anhand von MD-Simulation der Phasengrenzschicht zwischen der „IL“ LiCl und einer Al-Elektrode sowohl die Bedeutung der Polarisierbarkeit der Ionen und der Elektrode als auch die Bedeutung der kristallographischen Orientierung der Elektrodenoberfläche für den Verlauf der differentiellen Kapazität auf [Taz10]. Erst die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Ionen und des Metalls führt dazu, dass sich potentialinduziert zweidimensionale Strukturen über einen epitaktischen Mechanismus ausbilden können, wobei die Ionen die Kristallstruktur der Oberfläche als Templat nutzen. Die Ausbildung dieser 2-D-Strukturen bedingt ein scharfes Maximum in der differentiellen Kapazität. Wird Al(100) verwendet, so bilden sich zwei kristalline Ionenlagen sowohl bei negativen als auch bei positiven Elektrodenpotentialen bezogen auf den Ladungsnullpunkt aus. Bei Einsatz von Al(110) dagegen erfolgt die Bildung einer nichtstöchiometrischen, kristallinen ersten Lage.

In einer späteren Publikation zeigten Merlet et al., dass ähnliche Templateffekte bei einer MD-Simulation der Phasengrenzschicht zwischen [BMIm]PF₆ und Graphit zu beobachten sind, wenn auch hier der Polarisierbarkeit der Kationen, Anionen und der Graphit-Atome Rechnung getragen wird [Mer11]. Das [BMIm]⁺-Ion wurde dabei als drei aneinanderhaftende unterschiedlich große Kugeln mit jeweils effektiver Ladung beschrieben, das [PF₆]⁻-Ion dagegen als Kugel mit ebenfalls effektiver Ladung. Wird keine Spannung zwischen den modellierten Graphit-Elektroden angelegt, das heißt das System wird am sogenannten *open circuit potential* (ocp) betrachtet, so nimmt die erste Lage der IL das Strukturmotiv eines mit Defekten versehenen hexagonalen Gitters an. Wenn jedoch das Elektrodenpotential in kathodische oder anodische Richtung angehoben wird, wird diese Ordnung gestört und bereits bei niedrigen Spannungen aufgehoben.

Vatamanu, Borodin und Smith betrachteten bei ihren atomistischen MD-Simulation der Phasengrenzschicht zwischen 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium(bistrifluoromethansulfonyl)-imid (kurz: [Pyr_{1,3}]TFSI) und einer Graphit-Elektrode vor allem den Einfluss der räumlichen Orientierung der Ionen in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials auf die differentielle Kapazität [Vat10]. Sie fanden in Einklang mit dem *overscreening* Phänomen über den gesamten betrachteten Potentialbereich ausgeprägte Ladungsdichteoszillationen vor, die sich

bis zu 3 nm in Richtung des Volumens erstrecken. Die Phasengrenzschicht ließ sich dabei in drei Bereiche einteilen: eine innere Helmholtz-Schicht, eine äußere Helmholtz-Schicht sowie den Übergang von der Phasengrenzschicht in Richtung Volumen. Vor allem die Struktur der innersten beiden Bereiche bestimmt dabei die differentielle Kapazität, da hier der größte Teil des Elektrodenpotentials bereits abfällt. In der inneren Helmholtz-Schicht sind die Propylketten der $[\text{Py}_{1,3}]^+$ -Ionen selbst bei positiven Potentialen bezogen auf das Nullladungspotential auf der Graphitoberfläche adsorbiert und wirken dadurch wie Anker, die die Kationen an der Oberfläche halten. Am Nullladungspotential sind hier sowohl die Kationen als auch die Anionen überwiegend senkrecht zur Elektrodenoberfläche ausgerichtet, wobei die Fluor-Atome der Anionen ebenso wie die Propylketten der Kationen mit den Oberflächenatomen wechselwirken. Wenn das Elektrodenpotential in anodische Richtung erhöht wird, werden TFSI-Ionen aus der äußeren Helmholtz-Schicht und dem Übergangsbereich an die Oberfläche gezogen. Es kommt gleichzeitig in der inneren Helmholtz-Schicht zu einer Umoorientierung der Anionen, wobei sie sich nun parallel zur Oberfläche ausrichten. Wenn das Elektrodenpotential ausgehend vom Nullladungspotential in kathodische Richtung erhöht wird, treten die Kationen in der inneren Helmholtz-Schicht mit der Elektrodenoberfläche in stärkere Wechselwirkung und richten sich ebenfalls parallel aus. Der Verlauf der differentiellen Kapazität ist asymmetrisch bezüglich des Nullladungspotentials und zeigt ein ausgeprägtes Minimum bei -1 V, welches von zwei Maxima bei -2,5 V beziehungsweise +1,5 V flankiert wird. Das Minimum geht einher mit der maximalen Dichte an senkrecht zur Oberfläche ausgerichteten TFSI-Ionen in der inneren Helmholtz-Schicht und steht, im Gegensatz zu den Vorhersagen, die Kornyshevs Theorie trifft [Kor07], in keiner Beziehung zu der Lage des Nullladungspotentials. Die beiden Maxima sind auf das Erreichen der maximalen Dichte an Gegenionen in der direkten Nachbarschaft zur Elektrodenoberfläche zurückzuführen und somit ein Resultat des *lattice saturation* Effekts. Eine Erhöhung der Temperatur sorgt dafür, dass sowohl das lokale Minimum als auch das Maximum im kathodischen Bereich verschwinden und dass generell die differentielle Kapazität im Bereich kleiner Elektrodenpotentiale um das Nullladungspotential herum abnimmt. Diese Effekte führen die Autoren vor allem auf die zunehmende Bedeutung von entropischen Effekten mit ansteigender Temperatur zurück, die der Strukturierung der Phasengrenzschicht durch Akkumulierung von Gegenionen entgegenwirken.

In einer nachfolgenden Studie verglichen die gleichen Autoren die eben geschilderten Ergebnisse mit den Resultaten einer atomistischen MD-Simulation der Phasengrenzschicht zwischen 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium(bisfluorosulfonyl)imid (kurz: $[\text{Pyr}_{1,3}]\text{FSI}$) und einer Graphitelektrode und untersuchten zudem das Verhalten des Systems bei hohen Elektrodenpotentialen sowie die Kinetik der Ausbildung der Phasengrenzschicht [Vat11a]. Der wesentliche Unterschied bezüglich der erhaltenen potentialabhängigen Verläufe der differentiellen Kapazität besteht darin, dass durch bloßen Austausch des TFSI-Ions durch das kleinere FSI-Ion die Werte bei negativen Elektrodenpotentialen deutlich höher ausfallen, wohingegen die Kurven bei positiven Elektrodenpotentialen nahezu aufeinander liegen. Dieses unerwartete Ergebnis lässt sich folgendermaßen erklären: Die FSI-Ionen werden bereits bei weniger negativen Elektrodenpotentialen als die TFSI-Ionen aus der inneren Helmholtz-Schicht verdrängt, weshalb die $[\text{Py}_{1,3}]^+$ -Ionen mehr Platz vorfinden, um diesen

innersten Bereich zu populieren. Bei positiven Elektrodenpotentialen dagegen werden FSI-Ionen „langsamer“ als die größeren TFSI-Ionen in der Phasengrenzschicht akkumuliert, was dazu führt, dass der Verlauf der differentiellen Kapazität trotz der unterschiedlichen Größe der Anionen nahezu identisch ausfällt. Der Austausch der TFSI-Anionen durch FSI-Anionen beeinflusst darüber hinaus die potentialabhängige räumliche Orientierung der $[\text{Py}_{1,3}]^+$ -Ionen, welche sich bei stark negativen Elektrodenpotentialen mit ihren neutralen Alkylketten wiederum in der inneren Helmholtz-Schicht flach auf die Elektrodenoberfläche legen, wobei sich allerdings der positiv geladene Ring senkrecht zur Oberfläche aufstellt. Erstaunlicherweise fanden die Autoren entgegen der Vorhersagen, die Kornyshevs Theorie für den Potentialbereich jenseits der Maxima trifft, in welchem das *lattice saturation* Phänomen zu einem Anwachsen der ersten Gegenionenschicht sorgen sollte, einen Übergang zwischen dem *overscreening* Effekt und dem Sättigungsbereich erst bei sehr hohen Potentialen von etwa ± 16 V. Dieser Übergang liegt weit jenseits des typischerweise beobachteten elektrochemischen Stabilitätsbereichs von ILs. Als Begründung hierfür wird die Flexibilität der Ionen genannt. Durch einfache Konformationsänderungen kann eine dichtere Packung erreicht werden, ehe die Aufnahmefähigkeit der inneren Helmholtz-Schicht für Gegenionen nicht mehr ausreicht, um die Elektrodenladung zu kompensieren. Schließlich konnten die Autoren zeigen, dass sich die Ausbildung der Phasengrenzschicht in ihrem System über mehrere hundert Picosekunden hinziehen kann, indem sie das Elektrodenpotential ausgehend von verschiedenen Gleichgewichtszuständen sprunghaft auf null setzten und die sich anschließende Relaxation der in der Phasengrenzschicht gespeicherten Überschussladung verfolgten.

Kurze Zeit später veröffentlichten Vatamanu et al. die Ergebnisse einer weiteren MD-Simulation der Phasengrenzschicht zwischen einer IL und Graphit, um sich diesmal allerdings dem Einfluss der Oberflächenrauigkeit zu widmen [Vat11b]. Als IL verwendeten sie 1-Ethyl-3-methylimidazolium(bisfluorosulfonyl)imid (kurz: [EMIm]FSI), wobei in dieser eine geringe Menge an Lithium(bisfluorosulfonyl)imid (kurz: LiFSI) gelöst ist. Die Fragestellung, welchen Einfluss die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche auf den potentialabhängigen Verlauf der differentiellen Kapazität hat, kam vor allem dadurch auf, dass experimentell erhaltene Ergebnisse, welche mittlerweile von verschiedenen Forschergruppen für die differentielle Kapazität von Phasengrenzschichten zwischen ILs und Elektrodenmaterialien veröffentlicht worden waren, sich teilweise stark voneinander unterschieden. Unterschiede ließen sich dabei bei manchen Arbeiten lediglich in der Präparation der Elektrodenoberfläche finden, da das gleiche Elektrodenmaterial und auch strukturell sehr ähnliche ILs eingesetzt worden waren. Vatamanu et al. konnten zeigen, dass der Übergang von einer glatten, planaren Elektrodenoberfläche zu einer rauen dramatische Folgen für die differentielle Kapazität haben kann. So zeigt die differentielle Kapazität des oben beschriebenen Systems bei Einsatz einer glatten Elektrode einen eher flachen Verlauf mit zwei angedeuteten Maxima auf beiden Seiten des Nullladungspotentials, wohingegen bei Verwendung einer rauen Elektrode ein glockenförmiger Verlauf erhalten wird und die differentielle Kapazität vor allem um das Nullladungspotential deutlich höher ausfällt. Dies führten die Autoren darauf zurück, dass in diesem Potentialbereich die FSI-Ionen bei der rauen Oberfläche „leichter“ aus der inneren Helmholtz-Schicht verdrängt werden können. Die kleine Menge an gelöstem LiFSI hat sowohl bei der planaren, glatten als auch bei der rauen Oberfläche keinen Einfluss auf den

Verlauf der differentiellen Kapazität und auch auf die potentialabhängige Struktur der Phasengrenzschicht.

Diese sehr interessante Untersuchung führten Vatamanu et al. fort, wobei sie zusätzlich zum Einfluss der Oberflächenrauigkeit den Einfluss der Länge der neutralen Alkylkette des Kations untersuchten. Sie setzten dabei die Imidazolium-ILs $[C_n\text{Mim}]\text{TFSI}$ mit $n = 2, 4, 6$ und 8 ein [Vat12]. Die raue Oberfläche bedingt generell signifikant höhere flächenbezogene differentielle Kapazitäten als die planare, glatte Oberfläche. Darüber hinaus weist die differentielle Kapazität in allen betrachteten Fällen zwei Maxima auf, die das Nullladungspotential flankieren. Das Maximum im anodischen Bereich fällt jedoch außer bei $[\text{EMIm}]\text{TFSI}$ höher aus als das kathodische. Dies kann damit erklärt werden, dass die kleineren Anionen sich bei positiven Elektrodenpotentialen in der inneren Helmholtz-Schicht effizienter packen können, als die Kationen dies bei negativen Elektrodenpotentialen vermögen. Darüber hinaus sind bei diesen elektronegative und geladene Gruppen exponierter als bei den Kationen, weshalb die Elektrodenladung auch effizienter abgeschirmt werden kann. Vatamanu et al. wiesen hier darauf hin, dass dies ein universelles Phänomen sein könne, da bei vielen gängigen ILs das Anion kleiner sei als das Kation und die geladenen Gruppen für eine Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche leichter zugänglich seien. Bei einer rauen Oberfläche sind die Maxima sehr viel stärker ausgeprägt und darüber hinaus ist deren Lage auf der Potentialskala gegenüber der Lage der Maxima bei einer glatten Elektrode verschoben. Dies lässt sich damit erklären, dass Gegenionen bei einer rauen Oberfläche leichter in der inneren Helmholtz-Schicht angehäuft und bei Umkehrung des Elektrodenpotentials auch leichter aus dieser Schicht verdrängt werden können. Die Autoren führten hier an, dass der Anstieg der differentiellen Kapazität mit der Temperatur, der in einigen Veröffentlichungen experimenteller Daten zu beobachten sei, jedoch im Widerspruch zu allen Theorien und Simulationen stehe, eventuell mit einer temperaturinduzierten Veränderung der Topographie der Elektrodenoberfläche zu erklären sei. Interessanterweise ändert sich der generelle Kurvenverlauf sowohl bei einer rauen als auch bei einer planaren, glatten Elektrode kaum mit zunehmender Länge der neutralen Alkylkette. Lediglich eine leichte Abnahme über den gesamten Potentialbereich sowie eine Verschiebung der Lage des Nullladungspotentials hin zu weniger negativen Werten sind zu erkennen. Die erste Beobachtung deutet darauf hin, dass in diesem atomistischen Modell die konformelle Flexibilität der Ionen dafür sorgt, dass diese auf eine Erhöhung des Elektrodenpotentials durch eine effizientere Packung reagieren können. Dies wird durch die einfacheren MD- und MC-Simulationen von Fedorov et al. [Fed08a, Fed08b, Fed10, Geo10] nicht berücksichtigt, weshalb hier die differentielle Kapazität mit längerer Kettenlänge, sprich größerem Ionenradius, abnehmen würde. Die Ursache für die zweite Beobachtung ist bei einem Blick auf die potentialabhängige Ionenverteilung in der inneren Helmholtz-Schicht zu erkennen. Generell ist das Nullladungspotential negativ, da die kleineren Anionen sich in der inneren Helmholtz-Schicht besser packen können als die sperrigen Kationen. Fällt die neutrale Alkylkette der Kationen allerdings größer aus, bleibt für die Anionen weniger Platz, weshalb am Nullladungspotential die Konzentration an Anionen in der inneren Helmholtz-Schicht bei Zunahme der Kettenlänge abnimmt. Im Vergleich zu den vorherigen MD-Simulationen an $[\text{Py}_{1,3}]\text{TFSI}$ und $[\text{Py}_{1,3}]\text{FSI}$ [Vat11a, Vat11b] sind Unterschiede bezüglich der potentialabhängigen räumlichen Orientierung der Ionen zu erkennen. Am

Nullladungspotential sind die $[C_n\text{Mim}]^+$ -Ionen in der inneren Helmholtz-Schicht zufällig orientiert. Wird das Elektrodenpotential in kathodische Richtung erhöht, so tritt der positiv geladene Ring in Wechselwirkung mit der negativ geladenen Oberfläche und richtet sich dabei zunehmend parallel zu dieser aus, während die neutralen Alkylketten von der Oberfläche weg in Richtung Volumen zeigen. Die TFSI-Ionen hingegen sind bereits am Nullladungspotential vorzugsweise parallel zur Oberfläche ausgerichtet, wobei die elektronegativen CF_3 -Gruppen sowie die Sauerstoffatome der Sulfonyl-Gruppe zu dieser hinzeigen. Wird das Elektrodenpotential in anodische Richtung erhöht, so richten sich allmählich alle Anionen parallel aus.

Feng et al. untersuchten mittels einer Kombination aus MD-Simulation und DFT die Phasengrenzschicht zwischen einer planaren sowie einer zylindrischen Graphit-Elektrode und den ILs $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ und $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ [Feng11]. Sie beobachteten, dass die differentielle Kapazität generell bei gleicher IL und gleicher Elektrodenladung bei der zylindrischen Elektrode deutlich höher ausfällt als bei der planaren. Zudem konnte bei allen Elektrodenpotentialen wiederum das *overscreening* Phänomen beobachtet werden, welches sich in alternierenden anionen- und kationenreichen Schichten ausgehend von der Elektrodenoberfläche in Richtung Volumen äußert. Da die Autoren dieses Phänomen als universelle Eigenschaft der Phasengrenzschicht zwischen ILs und Elektroden einstufen, entwickelten sie eine neue Theorie, welche das Vorliegen dieser Ladungsdichteoszillation bereits voraussetzt. Das Modell ist in der Lage, die Ergebnisse für die differentielle Kapazität mit guter Genauigkeit vorauszusagen. Allerdings benötigt das Modell Ausgangswerte für einige Parameter, die nur über MD-Simulationen zugänglich sind.

Lynden-Bell, Frolov und Fedorov modellierten mittels MD-Simulationen die Abstandsabhängigkeit der freien Enthalpie für die Annäherung einer negativ oder positiv geladenen sowie einer neutralen Spezies an eine Elektrode, welche in Kontakt mit der IL 1,3-Dimethylimidazoliumchlorid (kurz: $[\text{DMIm}]\text{Cl}$) steht [Fed12, Lyn12]. Am Nullladungspotential wird das $[\text{DMIm}]^+$ -Kation an der Elektrodenoberfläche adsorbiert und liegt dabei mit dem positiv geladenen aromatischen Ring flach auf dieser auf. Eine Erhöhung des Elektrodenpotentials in kathodische Richtung führt zu einer weiteren Akkumulierung von Kationen bei gleichzeitiger Verdrängung noch vorhandener Anionen, ehe sich diese bei sehr negativen Potentialen senkrecht zur Elektrode aufrichten, um sich effizienter packen zu können. Eine Erhöhung des Elektrodenpotentials in anodische Richtung führt dazu, dass Kationen aus der innersten Schicht durch Anionen verdrängt werden. Bedingt durch die infolge des *overscreening* Effekts über den ganzen Potentialbereich hinweg auftretenden Ladungsdichteoszillationen zeigt auch das Profil der freien Enthalpie für die Annäherung einer geladenen Spezies eine alternierende Abfolge von Maxima und Minima. Die Minima werden dabei durch Schichten verursacht, in welchen Ionen mit der gleichen Ladung wie diejenige der anzunähernden Spezies im Überschuss vorliegen. Erstaunlicherweise können die Probeladungen auch dann ziemlich nahe an die Elektrodenoberfläche angenähert werden, wenn diese die gleiche Ladung trägt, da die Elektrodenladung bereits durch die erste Schicht an Gegenionen überkompensiert wird. Dagegen müssen Ionen, die eine zur Elektrode entgegengesetzte Ladung tragen und somit eigentlich sehr leicht zu deren Oberfläche transportiert werden müssten, eine relativ große Barriere von bis zu 10 kT überwinden.

Analoge Beobachtungen können bei Annäherung einer neutralen Spezies gemacht werden. Letzteres unterstreicht den Einfluss von Dispersionswechselwirkungen. Die universell auftretenden Ladungsdichteoszillationen sollten damit einen enormen Einfluss auf die Raten von Redoxreaktionen haben, bei welchen geladene oder ungeladene Spezies zur Oberfläche hindiffundieren, um dort entweder reduziert oder oxidiert zu werden, wonach die reduzierte beziehungsweise oxidierte Spezies wiederum in Richtung Volumen transportiert wird.

1.2.3 SERS UND SFS

Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (*surface-enhanced Raman scattering*, SERS) ist eine interessante Methode, um *in-situ* die potentialabhängige Struktur der Phasengrenzfläche zwischen ILs und Elektroden zu untersuchen. Allerdings muss angemerkt werden, dass SERS nur in Verbindung mit aufgerauten Elektrodenoberflächen verwendet werden kann, da nur so eine Auflösung des Beitrags der Phasengrenzschicht zum Raman-Spektrum möglich ist. Vatamanu et al. haben allerdings jüngst erst mittels atomistischer MD-Simulation gezeigt, dass die Rauigkeit der Elektrodenoberfläche einen sehr großen Einfluss auf deren potentialabhängige Struktur haben kann [Vat11a, Vat11b]. Vor diesem Hintergrund muss beachtet werden, dass eine Übertragung der über SERS-Messungen gewonnen Erkenntnisse für die potentialabhängige Struktur der Phasengrenzschicht zwischen einer IL und einer Elektrode auf die Phasengrenzschicht zwischen einer glatten Elektrode aus dem gleichen Material und der gleichen IL nicht ohne Weiteres möglich ist.

Santos et al. leisteten im Jahr 2006 Pionierarbeit auf diesem Gebiet und präsentierten die ersten Ergebnisse einer *in-situ* SERS Messung an der Phasengrenzschicht zwischen einer IL und einer Elektrode, wobei sie das System [BMIm]PF₆|Ag wählten [San06]. Sie beobachteten, dass am pzc (-1 V gegenüber einer Pt-Pseudoreferenzelektrode (kurz: Pt-pRE), beziehungsweise -0,63 V gegen Ag|AgCl) [BMIm]⁺-Ionen auf der Ag-Oberfläche adsorbiert sind. Für positivere Potentiale nimmt der Imidazolium-Ring dabei eine senkrechte Orientierung zur Oberfläche an, während eine Erhöhung des Potentials in kathodische Richtung dazu führt, dass sich der positiv geladene Ring parallel zur Oberfläche ausrichtet. Bei negativeren Potentialen als -2,8 V gegenüber der eingesetzten Pt-pRE wird das Kation schließlich zum Carben reduziert. Die gefundene Potentialabhängigkeit für die räumliche Orientierung des Imidazolium-Rings stimmt dabei gut mit den Resultaten von MD-Simulationen von ähnlichen Systemen überein [Si12, Vat12, Wang10].

Erst drei Jahre später lässt sich in der Literatur eine weitere Studie der Phasengrenzfläche zwischen einer Elektrode und einer IL finden. 2009 berichteten Yuan et al. über Ergebnisse von SERS-Messungen an Lösungen von *N*-Methylimidazol in [BMIm]Br und [BMIm]BF₄, welche in Kontakt mit einer Cu-Elektrode gebracht wurden [Yua10]. Wenn das Elektrodenpotential negativer als das pzc ausfällt, sprich wenn die Cu-Elektrode negativ geladen ist, sind im Falle der reinen ILs [BMIm]⁺-Ionen auf der Elektrode adsorbiert, wobei der Imidazolium-Ring flach auf der Oberfläche aufliegt. Wird das Elektrodenpotential in anodische Richtung erhöht, kommt es zu einer Umorientierung der Kationen, welche sich allmählich aufrichten und somit senkrecht auf der Oberfläche stehen. Dies kann ebenfalls bei Lösungen von *N*-Methylimidazol in beiden ILs beobachtet werden. Im Fall der Lösung von *N*-Methylimidazol in [BMIm]BF₄ kann für Elektrodenpotentiale, welche positiver als das pzc sind, eine Koadsorption der neutralen Spezies und des Kations beobachtet werden. Dieses Phänomen bleibt bei der Lösung in [BMIm]Br aus, was darauf hindeutet, dass die Br⁻-Ionen stärker als die BF₄⁻-Ionen mit der Oberfläche wechselwirken und sich nicht durch *N*-Methylimidazol-Moleküle verdrängen lassen. Wird das Elektrodenpotential noch weiter in anodische Richtung erhöht, bildet sich ein *N*-Methylimidazol-Film auf der Oberfläche aus.

Eine spektroskopische Methode, die häufiger als SERS zur Untersuchung der Phasengrenzfläche zwischen ILs und geladenen Oberflächen verwendet worden ist, ist die Summenfrequenzspektroskopie (SFS, engl. *sum frequency spectroscopy*, oder *sum frequency generation spectroscopy*, SFGS, oder *sum frequency vibrational spectroscopy*, SFVS).

2004 berichteten Rivera-Rubero und Baldelli von Untersuchungen der Grenzschicht zwischen Pt und den ILs [BMIm]BF₄ und [BMIm]PF₆ mit CV und potentialabhängiger SFS [Bald08, Riv04]. In beiden ILs zeigt das [BMIm]⁺-Ion für negativere Potentiale als das pzc (ca. -0,5 V versus Ag|AgBF₄ bzw. AgPF₆) eine parallele Ausrichtung zur negativ geladenen Pt-Oberfläche. Eine Erhöhung des Potentials in anodische Richtung ausgehend vom pzc führt zu einer Änderung der räumlichen Orientierung des Kations, welches sich allmählich aufrichtet und damit Platz für eine Annäherung der Anionen an die nun positive Pt-Oberfläche schafft. Dies erinnert sehr stark an die Ergebnisse, welche im Rahmen von späteren MD-Simulationen ähnlicher Systeme erhalten wurden [Si12, Vat12, Wang10]. Sowohl der Mechanismus dieser Umorientierung als auch das Elektrodenpotential, bei welchem dieser Prozess einsetzt, scheinen davon abzuhängen, welches Anion vorliegt.

Die Untersuchungen führte Baldelli fort und bestimmte für das System Pt|[BMIm]BF₄ zusätzlich sowohl die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität mittels EIS sowie die durch den Stark-Effekt bedingte Verschiebung der Vibrationsbande von an Pt adsorbiertem CO [Bal05, Bal08]. Dieses war zuvor in die IL unter Potentialkontrolle eingeleitet worden. Die Resultate ließen Baldelli zu dem Schluss kommen, dass das Elektrodenpotential bereits im Wesentlichen innerhalb einer Monolage an adsorbierten Ionen abfällt und dass die Phasengrenzschicht daher nicht dicker als eine einfache Helmholtz-Schicht sein kann. Diese Aussage muss rückblickend relativiert werden: Die eigentliche Phasengrenzschicht, sprich der Übergang vom Volumen der IL zur Volumenphase der Elektrode, fällt sehr wohl dicker aus, wie später unter anderem durch theoretische Arbeiten und Simulationen gezeigt wurde (*overscreening* Phänomen bei niedrigen Elektrodenpotentialen, *lattice saturation* Effekt und *overscreening* Phänomen bei hohen Elektrodenpotentialen, siehe Abschnitte 1.2.1 und 1.2.2). Doch wird die differentielle Kapazität einer solchen Phasengrenzschicht nicht unbedingt durch die komplette Dicke bestimmt, sondern nur durch den Anteil, über welchen das Elektrodenpotential abfällt.

Baldellis Schlussfolgerung für die bisher von ihm betrachteten Systeme, dass die Phasengrenzschicht nur eine Ionenlage dick sei, traf bereits auf die nächste mittels SFS und EIS untersuchte Grenzschicht zwischen Pt und 1-Butyl-3-methylimidazoliumdicyanamid (kurz: [BMIm]DCN) nicht mehr zu [Bal08, Ces06]. Hier deuteten vor allem die EIS-Messungen auf die Existenz einer ausgedehnten Phasengrenzschicht hin, welche sich in Analogie zum *overscreening* Konzept durch eine Abfolge mehrerer Ionenlagen auszeichnen sollte. Die Resultate der SFS-Messungen zeigten wiederum, dass sich [BMIm]⁺-Ionen für negativere Potentiale als das pzc (-315 mV gegenüber einer Ag-pRE) flach auf die Pt-Oberfläche legen. Wird das Elektrodenpotential in anodische Richtung erhöht, richten sich die Kationen schrittweise auf, um für positivere Potentiale als das pzc eine nahezu vertikale Orientierung einzunehmen. Dies führt dazu, dass die DCN⁻-Ionen nun in starke Wechselwirkung mit der positiv geladenen Oberfläche treten können. Dabei richten sie sich

so im Raum aus, dass ihre C₂-Achse parallel zur Oberflächennormalen ist und dass das negativ geladene N-Atom zur Oberfläche zeigt.

Romero und Baldelli untersuchten 2006 die Phasengrenzschicht zwischen einer Quarzoberfläche und den ILs [BMIm]BF₄ und [BMIm]PF₆ mittels SFS [Rom06]. Das Imidazolium-Kation nimmt bei [BMIm]BF₄ einen Winkel von 45 bis 90° zur Oberflächennormalen ein und tendiert dazu, sich mit dem positiv geladenen Ring eher flach auf die Oberfläche zu legen. Im Fall von [BMIm]PF₆ wird allerdings ein kleinerer Winkel von 38 bis 58° zur Normalen gefunden, was als Hinweis für eine stärkere Wechselwirkung der PF₆⁻-Ionen im Vergleich zu den BF₄⁻-Ionen mit der Quarzoberfläche gedeutet werden kann, wodurch die Kationen sich der Oberfläche nicht so weit annähern können.

Zhou et al. rückten schließlich die Dynamik der Phasengrenzschicht in den Mittelpunkt ihrer Untersuchungen des Systems [BMIm]OTf|Pt mittels SFS, indem sie ausgehend von 1,4 V das Elektrodenpotential in 0,5 V-Schritten auf -2,5 V brachten und anschließend wieder in 0,5 V-Schritten auf 1,4 V zurückführten, wobei sie die (zeitliche) Änderung des SF-Signals verfolgten [Zho10]. Das SF-Signal zeigte dabei eine signifikante Hysterese. Dies deutete darauf hin, dass die Adsorption von Kationen und Anionen beziehungsweise der Austausch zwischen Kationen und Anionen in der Nähe der Pt-Oberfläche relativ langsam abläuft, was auf die Existenz einer nicht unbedeutenden Aktivierungsbarriere hindeutet. Später wurde von Fedorov und Lynden-Bell mittels MD-Simulation gezeigt, dass das Annähern von Ionen an geladene Oberflächen, die mit ILs in Kontakt stehen, es durchaus erfordert, mehrere Aktivierungsbarrieren zu überwinden [Fed12, Lyn12].

1.2.4 X-RAY, XPS UND NR

Sowohl Untersuchungen der Phasengrenzschicht IL | Elektrode mittels SERS als auch analoge Untersuchungen mittels SFS besitzen nur eine begrenzte vertikale Auflösung. So zeigen beide Methoden eine geringere Sensitivität gegenüber den Bereichen der Phasengrenzschicht, die sich weiter in Richtung Volumen erstrecken, und liefern im Wesentlichen Hinweise auf die räumliche Orientierung von Ionen in der inneren Helmholtz-Schicht. Ein besserer Einblick in die Struktur der gesamten Phasengrenzschicht kann über röntgenreflektometrische Messungen erhalten werden.

Mezger et al. leisteten auf diesem Gebiet Pionierarbeit und untersuchten die Phasengrenzschicht zwischen den drei hochreinen FAP-ILs [HmIm]FAP, [Pyr_{1,4}]FAP sowie Tetrabutylammoniumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat (kurz: [TBA]FAP) und Al₂O₃(0001) [Mez08]. Die Analyse der erhaltenen Reflektivitätsspektren lies darauf schließen, dass sich an der negativ geladenen Saphir-Oberfläche eine ausgedehnte Phasengrenzschicht ausbildet, die durch mehrere alternierende kationen- beziehungsweise anionenreiche Schichten gekennzeichnet ist. Der Verlauf der Ladungsdichte-Abstandskurve zeigt daher Oszillationen mit einer Periodizität, die der Ausdehnung einer solchen Schicht entspricht. Die Amplitude der Ladungsdichteoszillation nimmt dabei in Richtung des Volumens ab. Die Abklinglänge liegt dabei für [Py_{1,4}]FAP bei 15,9 Å (T = -15 °C), für [HmIm]FAP bei 7,7 Å (T = -34 °C) und schließlich für [TBA]FAP bei 8,1 Å (T = 56 °C).

Da die in dieser ersten Studie verwendeten ILs eher exotisch anmuten und bei diesen im Gegensatz zu den meisten ILs die Anionen größer sind als die Kationen, wiederholten Mezger et al. die Messungen unter Verwendung der gängigen ILs [BmIm]PF₆ und [BmIm]BF₄ [Mez09]. Sie konnten zeigen, dass [BmIm]PF₆ in Kontakt mit Al₂O₃(0001) eine aus alternierenden Kationen- und Anionen-Schichten bestehende Phasengrenzschicht ausbildet, wohingegen dies im Fall von [BmIm]BF₄ nicht beobachtet werden konnte. Hier liegt anscheinend nur eine kationenreiche Schicht vor, in welcher die negative Ladung der Saphiroberfläche kompensiert wird. Die Unterschiede könnten analog zu den Ergebnissen, die Romero und Baldelli über SFS-Untersuchungen der Grenzfläche [BmIm]PF₆ und [BmIm]BF₄ | Quarz erhalten haben [Rom06], auf eine nur schwache Wechselwirkung der BF₄⁻-Ionen mit der Saphir-Oberfläche hindeuten.

Eine sehr interessante Messmethode zur Charakterisierung von einigen Moleküllagen bis sogar Monolagen von Adsorbaten auf Oberflächen ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Diese Methode wird seit kurzem ebenfalls zur Untersuchung der Grenzschicht IL | Festkörper verwendet.

Cremer et al. zeigten, dass sich ultradünne Filme von ILs auf feste Substrate mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapour deposition*, kurz: PVD) herstellen lassen [Crem08]. Sie verdampften dabei die IL [EmIm]TFSI im Ultrahochvakuum (UHV) und ließen sie auf einer Glasoberfläche kondensieren. Dabei beobachteten sie mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *x-ray photoelectron spectroscopy*, kurz: XPS), dass zunächst ein zweidimensionales Schichtwachstum auftritt, wobei die Ionen in dieser ersten Schicht eine bevorzugte Orientierung einnehmen: Die [EmIm]⁺-Ionen legen sich auf

die Glasoberfläche, während die TFSI-Ionen auf den Kationen liegen und mit den CF₃-Gruppen in Richtung Vakuum zeigen.

In einer späteren Arbeit konnten Cremer et al. zum ersten Mal mittels PVD ultradünne Schichten der ILs 1,3-Dimethylimidazoliumbis(trifluoromethansulfonyl)imid (kurz: [DMIm]TFSI) und 1-Octyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethansulfonyl)imid (kurz: [OMIm]TFSI) auf einer Au(111)-Oberfläche abscheiden und deren chemische Zusammensetzung und Struktur mit XPS untersuchen [Crem11]. Sie erhielten bis zu 10 Lagen der ILs, wobei diese im Vergleich zu den auf Glas abgeschiedenen Lagen eine vollkommen andere Struktur aufwiesen. Bereits die erste Lage weist sowohl Kationen als auch Anionen auf, wobei sich die Kationen parallel zur Au(111)-Oberfläche ausrichten, während die Anionen mit den SO₂-Gruppen in Wechselwirkung mit der Oberfläche treten. Die CF₃-Gruppen weisen dabei in Richtung Vakuum. Im Falle der [OMIm]⁺-Ionen zeigen zudem die langen Alkylketten ein interessantes Verhalten. Für geringe Bedeckungsgrade liegen diese flach auf der Oberfläche auf. Wird allerdings der Bedeckungsgrad erhöht, richten sie sich auf und weisen in Richtung Vakuum. Es muss allerdings angemerkt werden, dass die Struktur dieser ersten Schicht und auch die der darauf folgenden Schichten deutlich von derjenigen abweichen kann, welche die Ionen in diesen einnehmen, wenn nicht nur wenige Schichten mit der Oberfläche in Kontakt stehen, sondern wenn die Oberfläche zum Beispiel als Elektrode in ein mit IL gefülltes Gefäß getaucht wird. Hier kann die Struktur der IL im Volumen ebenfalls maßgeblichen Einfluss auf die Struktur der Phasengrenzschicht haben.

Schließlich konnten Cremer et al. anhand der Untersuchung ultradünner [DMIm]TFSI-Filme auf Ni(111) mittels XPS ein weiteres Mal zeigen, dass das Substrat einen signifikanten Einfluss auf die Filmstruktur hat [Crem12]. In Analogie zur Glasoberfläche adsorbiert auf Ni(111) das Kation bis zu einem Bedeckungsgrad von einer halben Monolage auf der Oberfläche, während das Anion auf den Kationen sitzt [Crem08]. Für höhere Besetzungsgrade wird dagegen dieselbe Struktur erhalten, wie sie für ultradünne IL-Schichten auf Au(111) gefunden wurde [Crem11]: Nun treten sowohl Kationen als auch Anionen in direkte Wechselwirkung mit der Ni(111)-Oberfläche. Wenn die Ni(111)-Oberfläche vor der Abscheidung oxidiert wird, so nehmen die IL-Schichten auch für niedrige Besetzungsgrade das Strukturmotiv an, welches sie auf Au(111) zeigen.

Zuletzt soll in diesem Abschnitt eine Arbeit erwähnt werden, in welcher die Struktur einer IL an einer geladenen Au-Oberfläche mittels Neutronenreflektometrie (engl. *neutron reflectometry*, kurz: NR) untersucht wurde. Lauw et al. studierten die potentialabhängige Struktur der Phasengrenzschicht zwischen einer Au-Elektrode und der IL [Pyr_{1,4}]TFSI mittels Neutronenreflektometrie, CV und EIS [Lauw12]. Die Ergebnisse dieser Untersuchung deuten auf eine oszillierende Ladungsdichte entlang der Oberflächennormalen hin, wobei vornehmlich das Kation in direktem Kontakt mit der Au-Oberfläche steht. Selbst bei positiver Ladung der Elektrode ist das Kation in der ersten Schicht vorzufinden, was auf eine spezifische Wechselwirkung mit den Au-Atomen der Oberfläche hindeutet.

1.2.5 RASTERSONDENMIKROSKOPIE

1.2.5.1 *IN-SITU* AFM

In-situ AFM wurde in den letzten Jahren vermehrt eingesetzt, um die Phasengrenzschicht zwischen ILs und Festkörperoberflächen zu untersuchen [End10, Hay10]. Allerdings fällt bei einem Blick in die Literatur auf, dass dabei zumeist keine topographischen Aufnahmen durch Abrastern der Oberfläche und damit etwaiger Adsorbatschichten gemacht wurden, sondern vielmehr Kraft-Abstands-Kurven beim Annähern der Spitze an die Oberfläche sowie beim anschließenden Wegziehen der Spitze aufgezeichnet wurden.

Atkin und Warr zeichneten derartige Kurven unter Verwendung einer Si_3N_4 -Spitze auf, als sie die Phasengrenzschicht zwischen Ethylammoniumnitrat (kurz: $[\text{EA}]\text{NO}_3$), Propylammoniumnitrat (kurz: $[\text{PA}]\text{NO}_3$), sowie 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (kurz: $[\text{EMIm}]\text{Ac}$) und einer Quarzglas-, einer Glimmer- und einer Graphitoberfläche untersuchten [Atk07]. Sie registrierten dabei in allen Fällen mehrere Schichten vor der jeweiligen Oberfläche, welche bei Quarzglas und Graphit mit Ausnahme der innersten Schicht einen Abstand voneinander von der Größenordnung eines Ionenpaares aufweisen und sich in Sprüngen in der Kraft-Abstands-Kurve äußern. Die Kraft, die dabei benötigt wird, um eine solche Schicht zu durchstoßen, nimmt umso mehr zu, je näher sich die Schicht an der geladenen Oberfläche befindet. Der Durchmesser der innersten Schicht liegt bei Quarzglas und Graphit in der Größenordnung des Durchmessers eines Kations, was als Hinweis dafür betrachtet werden kann, dass in diesen Fällen jeweils die Kationen bevorzugt mit der Oberfläche wechselwirken. Bei Verwendung von Glimmer weisen alle Schichten den gleichen Durchmesser auf. Eine innerste Schicht mit einem Durchmesser eines Kations ist nicht detektierbar. Die Autoren erklärten diese Beobachtung damit, dass die Kationen so stark mit der negativ geladenen Glimmer-Oberfläche in Wechselwirkung treten, dass diese Schicht nicht mit der AFM-Spitze durchstoßen werden kann. Im Vergleich zu $[\text{EA}]\text{NO}_3$ und $[\text{PA}]\text{NO}_3$ sind die Schichten bei $[\text{EMIm}]\text{Ac}$ nicht so gut ausgeprägt und darüber hinaus fällt die Anzahl an Schichten kleiner aus. Der Durchmesser der innersten Schicht von $[\text{EMIm}]\text{Ac}$ in Kontakt mit Graphit deutet ferner darauf hin, dass die $[\text{EMIm}]^+$ -Ionen sich parallel zur Oberfläche ausrichten. Wie lässt sich nun die Ausbildung dieser schichtartigen Struktur generell erklären? Die ionischen Strukturelemente wechselwirken bevorzugt untereinander und zudem mit der Oberfläche, wenn diese polarisiert werden kann und/oder eine Ladung trägt. Die neutralen Strukturelemente treten ebenfalls untereinander in Wechselwirkung und wechselwirken ebenso mit neutralen Oberflächen. Dies führt dazu, dass sich vor der Oberfläche ionische und neutrale Domänen ausbilden, wobei die Autoren bei der Verdrängung der neutralen Strukturelemente der Moleküle aus ionischen Domänen von solvophoben Wechselwirkungen sprechen. Die Domänen wiederum ordnen sich in Form von Schichten vor der Oberfläche an.

Hayes, El Abedin und Atkin führten die Messungen fort und untersuchten die Phasengrenzschicht zwischen den aprotischen ILs $[\text{EMIm}]\text{TFSI}$, $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ sowie $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{TFSI}$ und einer Glimmer-Oberfläche [Hay09]. Sie beobachteten eine zunehmende Anzahl der Schichten in der Reihenfolge $[\text{EMIm}]\text{TFSI} < [\text{BMIm}]\text{PF}_6 = [\text{Pyr}_{1,4}]\text{TFSI}$ bei gleichzeitiger Zunahme der Kompressibilität der Schichten. Dies führten sie auf eine

Steigerung der Flexibilität des Kations mit zunehmender Gesamtgröße und Länge der Alkylkette zurück.

In einer Folgearbeit konnten Wakeham et al. zeigen, dass sowohl die Temperatur als auch die molekulare Struktur der Ionen einen erheblichen Einfluss auf die Anzahl und die Eigenschaften der Schichten haben [Wak09]. Sie zeichnen Kraft-Abstands-Kurven für die Phasengrenzschichten zwischen [EA]NO₃, Ethanolammoniumnitrat (kurz: [OHEtA]NO₃), Ethylammoniumformiat (kurz: [EA]HCOO), Propylammoniumformiat (kurz: [PA]HCOO), Ethylmethylammoniumformiat (kurz: [EMA]HCOO), sowie Dimethylethylammoniumformiat (kurz: [DMEA]COOH) und einer Glimmeroberfläche bei verschiedenen Temperaturen auf. Da die Glimmeroberfläche eine negative Ladung trägt, bildet sich in allen Fällen vermutlich eine innerste kationenreiche Schicht aus, deren Durchmesser allerdings nicht bestimmt werden kann, da die Kationen zu stark mit der Oberfläche wechselwirken, als dass die AFM-Spitze durch die Schicht hindurchstoßen könnte. Ein Anstieg der Temperatur führt sowohl zu einer Abnahme der Anzahl an detektierbaren Schichten als auch zu einer Abnahme der Kraft, die erforderlich ist, um durch die jeweilige Schicht mit der AFM-Spitze hindurchzustößen. Ein Anstieg der Temperatur wirkt der Ausbildung einer geordneten, schichtartigen Struktur in der Phasengrenzschicht demnach entgegen. Der Einfluss der Entropie, welche einen Zustand der Unordnung bevorzugt, nimmt zu. Die Einführung einer Hydroxygruppe in die Alkylkette, wie es etwa beim Übergang von [EA]NO₃ zu [OHEtA]NO₃ geschieht, führt ebenfalls zu einer Abnahme der Anzahl der Schichten und zu einer Verminderung der Wechselwirkung. Der Austausch von NO₃⁻-Ionen durch HCOO⁻-Ionen hat die gleichen Konsequenzen. Dies versuchten die Autoren durch die geringere Anzahl an möglichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kationen und den HCOO⁻-Ionen zu erklären. Der Übergang von primären zu tertiären über sekundäre Ammoniumionen schließlich bewirkt, dass neben der innersten kationenreichen Adsorbatschicht nur noch eine weitere Schicht beobachtet werden kann, welche verglichen mit primären Ammoniumionen schwächer an die Oberfläche gebunden ist.

Atkin et al. gingen schließlich von Quarz-, Glimmer- und Graphitsubstraten über zu einkristallinen, metallischen Oberflächen und untersuchten die Phasengrenzschicht zwischen den ILs [EMIm]TFSI sowie [Pyr_{1,4}]TFSI und Au(111) [Atk09]. Sie fanden heraus, dass sich in beiden Fällen in Analogie zu den Untersuchungen an anderen Substraten eine schichtartige Struktur ausbildet. Mit Ausnahme der innersten Schicht, stimmt der Durchmesser aller Schichten mit demjenigen eines Anion-Kation-Paars überein. Der Durchmesser der innersten Schicht fällt im Falle von [EMIm]TFSI um 13% kleiner aus, im Falle von [Pyr_{1,4}]TFSI sogar um 25%. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Schicht vornehmlich von Kationen gebildet wird und diese eine spezielle räumliche Orientierung einnehmen, um besser mit der Au(111)-Oberfläche wechselwirken zu können. Dies steht in Einklang mit den Resultaten zahlreicher MD-Simulationen und spektroelektrochemischer Methoden, vergleiche Abschnitt 1.2.2, 1.2.3 und 1.2.4. Verglichen mit [EMIm]TFSI fällt bei einer Annäherung der AFM-Spitze an die Au(111)-Oberfläche in [Pyr_{1,4}]TFSI die benötigte Kraft zum Durchstoßen der Schichten deutlich größer aus. Dies deutet darauf hin, dass sowohl die intermolekulare Wechselwirkung als auch die Wechselwirkung der Molekulationen mit der Au(111)-Oberfläche in letzterem System stärker ist.

Ein konsequenter Schritt war nun die Untersuchung der Abhängigkeit der Kraft-Abstands-Kurve vom elektrischen Potential der Metalloberfläche. Hayes et al. nahmen hierzu Kraft-Abstands-Kurven bei verschiedenen Elektrodenpotentialen für die Annäherung einer Si_3N_4 -Spitze an eine Au(111)-Oberfläche in Kontakt mit den ILs [EMIm]FAP und $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$ auf [Hay11, End12]. Sie konnten zeigen, dass die Anzahl an detektierbaren Schichten und auch die Kraft, die benötigt wird, um durch diese zu stoßen, mit einer Erhöhung des Elektrodenpotentials in kathodische oder anodische Richtung zunehmen. Der Durchmesser der innersten Schicht zeigt ebenfalls eine deutliche Potentialabhängigkeit: am ocp deutet dieser darauf hin, dass in beiden ILs die Kationen bevorzugt mit der Au(111)-Oberfläche wechselwirken. Eine Erhöhung des Elektrodenpotentials in kathodische Richtung und damit verbunden eine negative Aufladung der Elektrode führt zu einer Verringerung des Durchmessers dieser ersten Schicht, was auf eine potentialabhängige Umorientierung der Kationen in innersten Schicht hindeutet. Diese richten sich zunehmend parallel zur Oberfläche aus. Bei stark negativen Elektrodenpotentialen liegen diese flach auf der Oberfläche auf und die AFM-Spitze kann durch diese Schicht nicht hindurchstoßen, weshalb deren Dicke nicht mehr detektierbar ist. Lediglich die darauf folgende anionenreiche Schicht wird abgebildet. Eine Erhöhung des Elektrodenpotentials in anodische Richtung führt dazu, dass die erste Schicht den Durchmesser eines Anions aufweist. Dieser Wert ist allerdings nahezu potentialunabhängig, da das FAP^- -Ion im Vergleich zu den Kationen eine geringere Flexibilität besitzt.

Carstens et al. untersuchten die Phasengrenzschicht zwischen [HMIm]FAP und Au(111) mittels *in-situ* AFM, *in-situ* STM, Tunnelspektroskopie und CV [Cars12]. Die potentialabhängigen Kraft-Abstands-Kurven zeigen wiederum eine Schichtstruktur, wobei die Anzahl der Schichten sowie die Kraft, welche die AFM-Spitze zum Durchstoßen aufbringen muss, mit Erhöhung des Elektrodenpotentials in kathodische oder anodische Richtung zunehmen. Während bei einer Erhöhung des Elektrodenpotentials in anodische Richtung die innerste Schicht den Durchmesser eines FAP^- -Ions aufweist und dieser nahezu potentialunabhängig ist, deutet der Durchmesser dieser Schicht bei einer Erhöhung des Elektrodenpotentials in kathodische Richtung auf eine Anreicherung an Kationen hin. Der Durchmesser der innersten Schicht nimmt dabei bei fortschreitend negativerer Aufladung der Elektrode im Gegensatz zu den Grenzschichten zwischen [EMIm]FAP sowie $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$ und Au(111) leicht zu [Hay11]. Dieses bemerkenswerte Resultat deutet darauf hin, dass sich bei zunehmend negativerer Aufladung der Au(111)-Oberfläche der positiv geladene Ring des $[\text{HMIm}]^+$ -Ions parallel ausrichtet, während die Alkylketten von der Oberfläche weg in Richtung des IL-Volumens zeigen. Diese Beobachtung stimmt mit den Vorhersagen von MD-Simulationen überein [Si12, Vat12].

Detaillierter als die Untersuchungen von Atkin et al. und Carstens et al. fallen die Studien von Zhang et al. aus [Zhan12]. Die Autoren nahmen für das System $\text{Au}(111)|[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ zahlreiche potentialabhängige Kraft-Abstands-Kurven auf. Dabei stellten sie fest, dass sich die Schichtstruktur, die sich am Übergang von der IL-Phase zur elektronisch leitenden Phase ausbildet, in zwei Bereiche einteilen lässt. Die Kraft, welche zum Durchstoßen der innersten beiden Schichten benötigt wird, zeigt eine ausgeprägte Potentialabhängigkeit, während

diejenige, welche zum Durchstoßen der äußeren Schichten aufgebracht werden muss, nahezu potentialunabhängig ist.

Die bisher vorgestellten AFM-Untersuchungen konzentrierten sich auf die Darstellung der Phasengrenzschichtstruktur senkrecht zur Substratoberfläche. In der Literatur lässt sich darüber hinaus eine Arbeit von Yokota et al. finden, in welcher die laterale Struktur der Phasengrenzschicht zwischen den ILs [BMIm]TFSI sowie [BMIm]BF₄ und einer Glimmer- sowie einer H.O.P.G.-Oberfläche (engl. *highly ordered pyrolytic graphite*) mittels frequenzmodulierter AFM untersucht wurde [Yok10]. Die AFM-Aufnahmen zeigen inhomogene, ausgedehnte, nahezu feste IL-Schichten auf beiden Substraten, welche einen Durchmesser von einem Ionenpaar aufweisen, wobei in beiden Fällen sehr wahrscheinlich das Kation in direktem Kontakt mit der Oberfläche steht.

Singh und Zeng fanden bei ihren *in-situ* AFM Experimenten an den Grenzschichten [BMIm]HSO₄|H.O.P.G. und [BMIm]TFSI|H.O.P.G., dass die C-Oberfläche alles andere als inert ist [Sin11]. Im Falle von [BMIm]HSO₄ kommt es bei einem Potential von +0,8 V gegenüber einer Ag-pRE zur Interkalation der Anionen in die Graphenschichten des H.O.P.G., was zu einer deutlichen Änderung der Oberflächenmorphologie führt. Im Falle von [BMIm]TFSI bleibt dieser Prozess allerdings aus. Bei beiden Grenzschichten kommt es bei positiveren Potentialen als +1,2 V schließlich zur Exfoliation, einem Abschälen der Graphenschichten infolge starker Wechselwirkung mit den Anionen, wodurch C-Nanopartikel erhalten werden.

1.2.5.2 *IN-SITU* STM

In-situ STM Untersuchungen werden seit vielen Jahren zur Charakterisierung der Phasengrenzschicht zwischen wässrigen Elektrolyten und Elektrodenoberflächen eingesetzt. Vor allem zahlreiche Arbeiten von Kolb et al. haben diese Charakterisierungsmethodik etabliert [Kolb00, Kolb01]. Auch für die Untersuchung der Grenzschicht zwischen ILs und verschiedenen Elektrodenoberfläche wurden zahlreiche *in-situ* STM Messungen durchgeführt [Su10].

Lin et al. charakterisierten das System [BMIm]BF₄|Au(111) mittels potentialabhängiger *in-situ* STM [Lin03]. Für negativere Elektrodenpotentiale als -1 V gegenüber einer Pt-qRE bildet sich eine ausgedehnte, wurmartige Adsorbatschicht aus. Der Prozess ist sehr langsam und läuft auf einer Zeitskala von Minuten bis Stunden ab. Die Au-Atome werden durch die Wechselwirkung mit den Ionen, welche wahrscheinlich mit einem partiellen Ladungstransfer einhergeht, mobil und die Herringbone-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche setzt ein, woraus eine Au(111)-(22 x $\sqrt{3}$)-Oberfläche hervorgeht. Bei Elektrodenpotentialen nahe -2,5 V wird das [BMIm]⁺-Ion zum entsprechenden Carben reduziert und die Adsorbatschicht löst sich auf. Es wird in diesem Potentialbereich die glatte rekonstruierte Au(111)-(22 x $\sqrt{3}$)-Oberfläche abgebildet. Wird das Potential ausgehend von -2,5 V in anodische Richtung gefahren, bildet sich die Adsorbatschicht erneut aus.

Pan und Freyland zeigten über *in-situ* STM Untersuchungen der Phasengrenzschicht [BMIm]PF₆|Au(111), dass PF₆⁻-Ionen über einen breiten Potentialbereich an der Au(111)-Oberfläche adsorbieren [Pan06]. Für positivere Elektrodenpotentiale als -0,2 V gegenüber

einer Pt-pRE liegt eine PF_6^- -Adsorbatschicht vor, deren Gitterparameter leicht von denjenigen des Au(111)-Templats abweichen, was zu Moiré-artigen Mustern führt. Zudem ist diese Schicht heterogen, da sich unterschiedlich stark komprimierte Bereiche finden lassen, welche sich durch verschiedene interionische Abstände auszeichnen. Wird das Elektrodenpotential über -0,2 V hinaus in kathodische Richtung erhöht, kommt es zu einem Phasenübergang innerhalb der Adsorbatschicht. Bei -0,45 V weist die Schicht ein $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Strukturmotiv auf. Eine weitere Erhöhung des Elektrodenpotentials in kathodische Richtung über -0,5 V hinaus führt schließlich in Analogie zu den Ergebnissen von Lin et al. [Lin03] zur langsamen Ausbildung eines wurmartigen Netzwerkes adsorbierter Kationen. Das pzc sollte somit etwa bei -0,6 V gegenüber der Pt-pRE liegen.

Dass die Ausbildung einer Adsorbatschicht stark von der Struktur des Templats abhängen kann, zeigten Su et al. bei ihren Untersuchungen der Phasengrenzschicht zwischen Au(100) und der IL [BMIm]BF₄ mittels *in-situ* STM, CV und EIS [Su09]. Wird das Potential ausgehend von -0,3 V gegenüber einer Pt-pRE in anodische Richtung erhöht, bildet sich eine geordnete Anionen-Adsorbatschicht aus. Wird dagegen das Potential in kathodische Richtung erhöht, so kann bei einem Potential von -0,65 V die adsorbatfreie, glatte Au(100)-Oberfläche beobachtet werden. Die differentielle Kapazität weist bei diesem Wert ein Maximum auf. Bei weiterer Erhöhung des Elektrodenpotentials in kathodische Richtung scheidet sich ein ungeordneter Adsorbatfilm ab, welcher wahrscheinlich vornehmlich aus [BMIm]⁺-Ionen besteht. Interessanterweise steigt in diesem Potentialbereich der Au-Gehalt in der IL an. Dies verifizierten die Autoren mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie. Bei einem Potential von -0,95 V schließlich ist ein klar strukturiertes, teilweise zig-zag-förmiges Doppelreihenmuster auf der Au(100)-Oberfläche zu erkennen. Die Autoren schlagen eine mizell- beziehungsweise membranartige Anordnung der [BMIm]⁺-Ionen vor. Hierbei liegen die positiv geladenen Imidazoliumringe infolge der attraktiven Coulomb-Wechselwirkung mit der negativ geladenen Oberfläche und der π -Wechselwirkung mit den Au-Atomen flach auf und befinden sich dabei auf den äußeren Rändern der Doppelreihen. Der „Kern“ einer solchen Doppelreihe wird durch die Alkylketten zweier sich gegenüberliegender Kationen gebildet. Diese wechselwirken über Van-der-Waals-Kräfte miteinander. Bei fortschreitend negativer Aufladung der Elektrode fungieren die adsorbierten Kationen als eine Art Schutzschicht, da der Au-Gehalt der IL nicht weiter ansteigt. Ab einem Potential von -1,25 V setzt die Rekonstruktion der Au(100)-Oberfläche ein und die Au(100)-hex-Struktur wird sichtbar. Interessanterweise löst sich nun die Adsorbatschicht auf, da deren Strukturmotiv nun nicht mehr zur Templatstruktur passt. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass sich solche wohl-geordneten Adsorbatschichten mit Doppelreihenmotiven bei Verwendung einer Au(111)-Oberfläche nicht ausbilden. Hier können ungeordnete, wurmartige Muster beobachtet werden [Lin03]. Die Ausbildung von Kationenadsorbatschichten an Au(100) mit einem Doppelreihenmotiv wurde später durch potentialabhängige *in-situ* STM-Aufnahmen für das System [BMIm]PF₆ | Au(100) durch Gnahm et al. bestätigt [Gna11].

In einer erst kürzlich erschienenen Arbeit berichten Su et al. von ihren Untersuchungen des Einflusses der Alkylkettenlänge auf die potentialabhängige Struktur der Phasengrenzschicht Imidazolium-IL | Au(100) mittels EIS und *in-situ* STM [Su13]. Als ILs setzten sie [BMIm]PF₆, [PMIm]PF₆ und [OMIm]PF₆ ein. Sie konnten zeigen, dass die

potentialabhängige differentielle Kapazität in allen Fällen mindestens ein ausgeprägtes Maximum aufweist, in dessen Nähe mittels *in-situ* STM eine potentialinduzierte Ausbildung mizellartiger Adsorbatschichten der Imidazolium-Ionen beobachtet werden kann. Bei -1,65 V gegenüber einer Pt-pRE tritt im Fall von [OMIm]PF₆ ein weiteres Maximum der differentiellen Kapazität auf. Dies korreliert sehr wahrscheinlich mit einer Phasenumwandlung innerhalb der Adsorbatschicht. Es muss zu dieser Arbeit jedoch kritisch angemerkt werden, dass die Informationen, welche sich aus den abgebildeten EIS-Spektren und den ebenfalls dargestellten Resultaten der Anpassung der Messdaten an einen Äquivalentschaltkreis ablesen lassen, teilweise widersprüchlich sind. Auch lässt sich schon auf den ersten Blick feststellen, dass der gewählte Schaltkreis nicht dazu geeignet ist, die EIS-Daten korrekt zu beschreiben. Die abgebildeten Filtergebnisse sind schlecht: Das gefittete und das gemessene Spektrum liegen vor allem im Bereich niedriger Frequenzen nicht aufeinander.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen, die Lin et al. sowie Pan und Freyland machten [Lin03, Pan06], konnten Atkin et al. die Ausbildung von Adsorbatschichten auf einer Au(111)-Oberfläche, welche in Kontakt mit [EMIm]TFSI steht, selbst bei negativen Elektrodenpotentialen nicht beobachten [Atk09]. Ein Austausch des Kations durch [Pyr_{1,4}]⁺ führt allerdings dazu, dass eine ungeordnete, wurmartige Adsorbatschicht bei Erhöhung des Elektrodenpotentials in kathodische Richtung beobachtet wird. Über solche wurmartigen Adsorbatschichten bei dem System [Pyr_{1,4}]TFSI | Au(111) berichteten bereits zuvor Borisenko et al., als sie die Si- und die Ta-Abscheidung aus dieser IL untersuchten [Bor06, Bor09]. Die wurmartigen Struktur motive verschwinden jedoch wieder, wenn das Elektrodenpotential über einen Wert von -1,6 V gegenüber einer Pt-pRE [Bor09] beziehungsweise gegenüber dem Halbstufenpotential des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaares (kurz: $E_{1/2}(Fc^0/Fc^+)$) [Bor06] in kathodische Richtung erhöht wird. Dabei wird die rekonstruierte Au(111)-(22 x $\sqrt{3}$)-Oberfläche sichtbar.

Gnahm et al. konnten bei ihren Studien des Systems Au(111) | [BMIm]PF₆ über den gesamten betrachteten Potentialbereich die Au-Oberfläche nur schlecht abbilden [Gna10]. Dies führten sie auf das Vorliegen einer IL-Adsorbatschicht zurück. Sie konnten jedoch feststellen, dass die Au(111)-Oberfläche einer potentialbestimmten strukturellen Änderung unterliegt, wobei sich bei negativen Elektrodenpotentialen Inseln bilden.

Ähnliche Beobachtungen machten Borisenko, El Abedin und Endres bei *in-situ* STM Untersuchungen der Grenzfläche Au(111) | [EMIm]FAP [Bor12]. Am ocp (-0,3 V gegenüber einer Pt-pRE) lässt sich die Au-Oberfläche nicht atomar abbilden. Vielmehr scheint auf der Oberfläche ein IL-Adsorbatfilm vorzuliegen. Bereits Hayes et al. hatten in ihren *in-situ* AFM Studien an dem gleichen System gezeigt, dass sich am ocp ein Schichtstruktur vor der Elektrodenoberfläche ausbildet, wobei die erste Schicht überwiegend von adsorbierten Kationen gebildet wird [Hay11]. Wird das Elektrodenpotential in kathodische Richtung erhöht, wird ab einem Potential von -1,0 V gegenüber einer Pt-pRE ein ungeordnetes Strukturmotiv sichtbar. Die Wechselwirkung mit der Adsorbatschicht scheint in Einklang mit den Ergebnissen von Hayes et al. mit zunehmender negativer Ladung auf der Elektrode stärker zu werden. Die Auswertung von potentialabhängigen Tunnelspektroskopie-Daten deutet darauf hin, dass sich die Höhe der Tunnelbarriere dabei nicht wesentlich ändert. Wie

schon bei früheren Untersuchungen an $\text{Au}(111)|[\text{EMIm}]\text{TFSI}$ wird eine Rekonstruktion der $\text{Au}(111)$ -Struktur im kathodischen Bereich nicht beobachtet [Atk09]. Die Rekonstruktion scheint eher bei Einsatz von $[\text{Pyr}_{1,4}]^+$ -ILs aufzutreten [Atk11, Bor06]. Wird das Elektrodenpotential wieder auf den Ausgangswert (= ocp) gesetzt, dauert es nahezu einen Tag, ehe die ursprüngliche $\text{Au}(111)$ -Oberfläche erhalten wird. Die komplexen Vorgänge innerhalb der Phasengrenzschicht scheinen daher sehr langsam abzulaufen, was mit den Beobachtungen, die Zhou et al. mittels SFS gemacht haben, übereinstimmt [Zho10]. Wird das Potential nun in anodische Richtung erhöht, bilden sich in der Nähe des ocp inselförmige Strukturen aus, welche bei weiterer Erhöhung über ein Potential von +0,3 V hinaus verschwinden, ehe sich die Oberfläche aufzulösen scheint. Die Autoren schlossen eine Oxidation der Au-Oberfläche aus und interpretierten diese Beobachtung als Übergang von einer kationenreichen Adsorbatschicht hin zu einer anionenreichen Adsorbatschicht. Sie verwiesen dabei auf die Ergebnisse von Hayes et al., deren *in-situ* AFM-Messungen bei einem Potential von +1,0 V das Vorliegen einer solchen Schicht nahe legten [Hay11]. Leider haben Hayes et al. keine detaillierten Messungen bei vielen Elektrodenpotentialen durchgeführt. Der eher grobe Einblick, den die *in-situ* AFM-Messungen bei nur zwei positiven Elektrodenpotentialen bieten, kann strenggenommen nicht als hinreichendes Argument für die Gültigkeit der von Borisenko et al. gewählten Interpretation herangezogen werden. Interessanterweise ändert sich das Bild bei erneuter Potentialumkehr drastisch: Nun sind wiederum am ocp inselartige Strukturen zu erkennen. Diese verschwinden allerdings bei Erhöhung des Elektrodenpotentials in kathodische Richtung nicht, sondern wachsen zu einer immer dicker werdenden Schicht zusammen. Dieser Prozess ist sehr langsam und dauert mehrere Stunden an, ehe ein Gleichgewicht erreicht zu sein scheint.

Carstens et al. untersuchten in analoger Weise die Grenzschicht zwischen $\text{Au}(111)$ und $[\text{HMIm}]\text{FAP}$. Am ocp (0 V gegenüber einer Pt-pRE) und bei Potentialen bis -0,9 V zeigen die STM-Aufnahmen der Au-Oberfläche wurmartige Strukturen, wie sie auch schon bei den Systemen $\text{Au}(111)|[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ [Lin03], $\text{Au}(111)|[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ [Pan06] und $\text{Au}(111)|[\text{Pyr}_{1,4}]\text{TFSI}$ [Bor06] beobachtet worden sind [Cars12]. Bei negativeren Potentialen als -0,9 V wachsen inselförmige Strukturen auf der Oberfläche, ehe bei -1,9 V eine Phasenumwandlung dieser Schicht aufzutreten scheint. Für negativere Potentiale als -2,3 V sind auf der Oberfläche nur noch breite, wenige Atomlagen hohe Inseln zu erkennen. Wird wiederum die Elektrode auf das ocp gebracht, dauert es bis zu einem Tag, ehe die ursprüngliche Oberfläche wieder abgebildet werden kann. Wird das Elektrodenpotential ausgehend vom ocp in anodische Richtung erhöht, ändert sich die Struktur der Adsorbatschicht drastisch. Jedoch wird nicht wie bei $[\text{EMIm}]\text{FAP}$ eine „Auflösung“ der Elektrodenoberfläche beobachtet [Bor12]. Eine Oxidation der Au-Oberfläche tritt wohl erst bei einem Elektrodenpotential von +1,8 V ein.

In einer weiteren Veröffentlichung aus der Endres-Gruppe, in welcher Ergebnisse einer Untersuchung des Systems $\text{Au}(111)|[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}$ bei positiven Elektrodenpotentialen vorgestellt werden, wird der Einfluss von IL-Adsorbatschichten auf die Qualität von *in-situ* STM-Aufnahmen kritisch diskutiert [End12]. Die Autoren argumentieren, dass die Ausbildung der unstrukturierten Adsorbatschichten eine atomare Auflösung generell verhindere. Selbst bei einer hochreinen IL könne die Oberfläche nicht hochaufgelöst

Seite | 58

dargestellt werden. Damit können eventuell auftretende Einflüsse durch Verunreinigungen ausgeschlossen werden. Auch bei den vorgestellten Ergebnissen für das System $\text{Au}(111) | [\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}$ ist eine potentialinduzierte Ausbildung von Inseln zu erkennen.

Waldmann et al. untersuchten mittels *in-situ* STM die Struktur dünner Filme der IL $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}$, die sie im UHV auf eine $\text{Au}(111)$ -Oberfläche abgeschieden hatten [Wal11]. Dabei konnten sie selbst für den Fall, dass sich lediglich eine Monolage an IL auf der Oberfläche befand, weder eine strukturierte Adsorbatschicht noch die darunter liegende $\text{Au}(111)$ -Oberfläche mit guter Auflösung abbilden. Sie gingen daher davon aus, dass sowohl die Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Au-Atomen als auch die interionischen Wechselwirkungen relativ schwach ausfallen und dass die Ionen innerhalb der Monolage eine hohe Mobilität aufweisen. Wird das System auf -60°C herabgekühlt, so wird die Mobilität herabgesetzt und eine geordnete Struktur bestehend aus einzelnen Ionen oder Ionenpaaren bildet sich aus.

1.2.6 ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN: AC-VOLTAMMETRIE UND EIS

Motiviert durch Kornyshevs Veröffentlichung einer theoretischen Beschreibung der Phasengrenzschicht $\text{IL} | \text{Elektrode}$ wurden in der Folge zahlreiche Messungen der potentialabhängigen differentiellen Kapazität solcher Systeme durchgeführt [Loc10]. Die Kenntnis der Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität erlaubt die Überprüfung der theoretischen Modelle auf ihre Gültigkeit für reale Systeme. Messen kann man diese Größe mittels CV, EIS und AC-Voltammetrie. In der Literatur wird dabei häufig der Fehler gemacht, EIS und AC-Voltammetrie gleichzusetzen. Es handelt sich zwar um ähnliche, jedoch in ihrer Aussagekraft deutlich divergierende Methoden. Bei der EIS wird, vereinfacht ausgedrückt, bei einer bestimmten Gleichspannung zusätzlich eine Wechselspannung an die Probe angelegt und der resultierende Wechselstrom registriert. Bei konstanter Wechselspannungsamplitude wird nun die *Frequenz* variiert. Bei jeder Frequenz kann über das Verhältnis der Amplituden von Wechselspannung und Wechselstrom sowie der Phasenverschiebung die frequenzabhängige Impedanz bestimmt werden. Diese Methode erlaubt dabei einen tiefen Einblick in die im System ablaufenden Prozesse. Sind deren Zeitkonstanten hinreichend verschieden, so können die Prozesse in der EIS bei verschiedenen Frequenzen separat voneinander beobachtet werden. Bei der AC-Voltammetrie hingegen wird die Impedanz nur bei einer Frequenz registriert, während die Gleichspannung mit konstanter Vorschubrate verändert wird. Die Information, die diese Methode liefert, ist daher fraglich. Lediglich bei Kenntnis des kompletten Frequenzspektrums der Impedanz, etwa durch ein vorgeschaltetes EIS-Experiment, können die erhaltenen Daten im besten Fall potentialunabhängiger Zeitkonstanten physikalisch sinnvoll interpretiert werden. Es wird sich im folgenden Abschnitt zeigen, dass die AC-Voltammetrie weitaus häufiger eingesetzt wird. Dies wird oftmals damit begründet, dass über diese Vorgehensweise Messzeit eingespart wird – ein durchaus fragwürdiges Argument [Loc10]: „*Although careful fitting of the full spectra provides the most accurate results single frequency measurements are preferred because they are much faster.*“

Um die erste Arbeit zu finden, in welcher sich eine Forschungsgruppe der Untersuchung der Phasengrenzschicht zwischen ILs und Elektroden mittels AC-Voltammetrie widmet, muss

man lediglich 15 Jahre zurückblicken. In ihrer Pionierarbeit ermittelten Nanjundiah, McDevitt und Koch die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität für die Grenzschichten zwischen den ILs [EMIm]TFSI, [EMIm]OTf sowie [EMIm]BF₄ und Hg und Glaskohlenstoff (engl. *glassy carbon*, kurz: GC) [Nan97]. Sie wählten für ihre Untersuchungen eine Messfrequenz von 1 kHz und eine AC-Amplitude von 10 mV. Im Falle von [EMIm]OTf|Hg und [EMIm]BF₄|Hg wurde ein glockenförmiger Verlauf festgestellt, mit einem scharfen Maximum bei -0,25 V gegenüber einer Ag|AgCl|Cl⁻-Referenz. Dem Maximum ist bei einem Potential von -0,6 V eine kleine Schulter vorgelagert. Die Kurve für [EMIm]TFSI|Hg liefert ein ganz anderes Bild. Hier ist ein parabolischer Verlauf mit einem Minimum bei -1,0 V zu beobachten. Da die differentielle Kapazität nur bei einer Frequenz gemessen wurde, lässt sich nicht sagen, ob das Maximum in den ersten Fällen auf einen zusätzlichen kapazitiven Prozess, wie etwa eine langsame Adsorption oder eine partielle Elektronenübertragung, zurückgeführt werden kann. Die Kurve für [EMIm]TFSI|GC zeigt lediglich einen Anstieg der differentiellen Kapazität bei einer Erhöhung des Elektrodenpotentials in kathodische Richtung.

Weitere Arbeiten finden sich erst wieder nach Kornyshevs Veröffentlichung. Vor allem die Gruppe um Ohsaka publizierte in der Folge eine ganze Reihe an Resultaten für differentielle Kapazitätskurven verschiedenster Systeme.

Alam et al. präsentierten entsprechende Kurven für die Grenzflächen [EMIm]BF₄|Hg, [BMIm]BF₄|Hg, [HMIm]BF₄|Hg sowie [OMIm]BF₄|Hg, welche sich alle durch einen eher parabolischen Verlauf auszeichnen [Ala07, Ala08a]. Als Messfrequenz wählten sie 200 Hz [Ala07] beziehungsweise 500 Hz [Ala08a], als AC-Amplitude 5 mV und als Scanrate für das DC-Potential 5 mV/s. Über Elektrokapillariätsmessungen konnten sie zeigen, dass am pzc in allen Fällen ein lokales Minimum durchlaufen wird, welches mit zunehmender Alkylkettenlänge zu negativeren Potentialen hin verschoben wird. Im Gegensatz zu den anderen beiden Systemen tritt bei der Grenzschicht [EMIm]BF₄|Hg eine kleine Schulter (*hump*) bei einem Potential von -0,4 V gegenüber Ag|AgCl auf. Der Kurvenverlauf ähnelt dem von Nanjundiah et al. gezeigten, jedoch ist er auf der Potentialskala etwas zu positiveren Potentialen hin verschoben. Die Schulter verschwindet bei Erhöhung der Temperatur, wobei die differentielle Kapazität im gesamten betrachteten Potentialbereich deutlich abnimmt.

Der gleichen Gruppe gelang es kurze Zeit später zum ersten Mal, die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität für eine Reihe von ILs in Kontakt mit polykristallinem Au, Pt und GC aufzuzeichnen und dabei zu zeigen, dass die Kurven bei Verwendung von Au und Pt als Elektrodenmaterial mehrere ausgeprägte Maxima aufweisen und in manchen Fällen sogar glockenförmig sein können, während der entsprechende Kurvenverlauf für die gleiche IL in Kontakt mit GC zumeist parabelförmig ist [Isl08]. Als Messfrequenz für die AC-Voltammetriemessungen wurde 321 Hz gewählt, als AC-Amplitude 5 mV und als Scanrate für das DC-Potential 5 mV/s. Der für die Grenzschicht *N,N*-Diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammoniumbis(trifluoromethansulfonyl)imid (kurz: [DMOA]TFSI)|Pt gefundene Kurvenverlauf zeichnet sich durch ein ausgeprägtes Maximum aus. In Übereinstimmung mit den Vorhersagen von Kornyshevs Theorie für den Bereich großer Potentiale, in welchem das *lattice saturation* Phänomen auftreten sollte, zeigt eine Auftragung

Seite | 60

des Kehrwerts der differentiellen Kapazität an den Flanken des Maximums gegen die Quadratwurzel aus dem zugehörigen Elektrodenpotential einen linearen Verlauf [Kor07]. Bemerkenswerterweise zeigt der Kurvenverlauf für der Grenzschicht zwischen der gleichen IL und Au zwei Maxima und signifikant höhere Werte für die differentielle Kapazität (ca. 16-19,5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ versus 10-11,3 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$). Wenn Au durch GC ausgetauscht wird, ist der Kurvenverlauf parabelförmig mit einem breiten globalen Minimum bei dem Potential, bei welchem bei Pt und Au ein globales Maximum durchlaufen wird. Die Kurve für das System Diallylimidazoliumbis(trifluoromethansulfonyl)imid (kurz: [DAIm]TFSI) | Pt zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf wie diejenige für [DMOA]TFSI | Pt, während die Kurven für die Grenzflächen Trimethylpropylammoniumbis(trifluoromethansulfonyl)imid (kurz: [TMPA]TFSI) | Pt und [Pyr_{1,4}]TFSI | Pt jeweils zwei ausgeprägte Maxima aufweisen.

Die Messung der potentialabhängigen differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht zwischen ILs und GC, H.O.P.G. (engl. *highly ordered pyrolytic graphite*) und polykristallinem Au wurde für die ILs [EMIm]BF₄, [BMIm]BF₄, [HMIm]BF₄ sowie [OMIm]BF₄, diesmal mittels EIS, fortgeführt [Ala08b]. Es ist hierbei anzumerken, dass die Autoren zwar angeben, an welchen Modellschaltkreis die gemessenen Daten angepasst worden sind (Reihenschaltung von ohmschem Widerstand R und *constant phase element* CPE), jedoch nicht näher darauf eingehen, wie sie daraus die differentielle Kapazität ermitteln konnten. Für die Phasengrenzschicht IL | GC wird in allen gezeigten Fällen ein parabelförmiger Verlauf der potentialabhängigen differentiellen Kapazität mit einem breiten Minimum erhalten. Die Werte der differentiellen Kapazität variieren dabei von IL zu IL. Ebenso zeigt der Verlauf für die Phasengrenzschicht IL | H.O.P.G. eine parabolische Form. Allerdings sind die Werte für die differentielle Kapazität nahezu unabhängig von der IL, was darauf hindeutet, dass die differentielle Kapazität im Wesentlichen von der Raumladungszone innerhalb des H.O.P.G. bestimmt wird. Im Gegensatz zu den TFSI-ILs [Isl08] zeigt die differentielle Kapazität bei den BF₄⁻-ILs in Kontakt mit Au einen tendenziell eher parabelförmigen Verlauf, wobei bei +0,5 V gegenüber einer Ag | AgCl-Referenzelektrode ein lokales Maximum durchlaufen wird. Darüber hinaus konnten die Autoren beobachten, dass bei dem System [BMIm]BF₄ | Au die differentielle Kapazität mit einer Erhöhung der Temperatur über den gesamten betrachteten Potentialbereich leicht ansteigt und dabei eine deutlich andere Potentialabhängigkeit zeigt. Für die Phasengrenzschicht [EMIm]BF₄ | Hg wurde von den gleichen Autoren über eine Abnahme der differentiellen Kapazität mit einer Erhöhung der Temperatur berichtet [Ala07].

In einer weiteren Veröffentlichung berichtete die Ohsaka-Gruppe über Elektrokapillarmessungen an Mischungen von [EMIm]BF₄ und [OMIm]BF₄ in Kontakt mit einer Hg-Elektrode [Ala09]. Mit steigendem Anteil an [OMIm]BF₄ nehmen sowohl die Oberflächenspannung als auch die differentielle Kapazität der Mischung ab. Dies deutet darauf hin, dass die [OMIm]⁺-Ionen mit den Octylketten bevorzugt mit der Hg-Oberfläche wechselwirken und dabei die kleineren [EMIm]⁺-Ionen verdrängen.

In ihrer aktuellsten Publikation präsentieren Alam et al. die Ergebnisse ihrer AC-Voltammetrie-Messungen (Messfrequenz: 25 Hz; AC-Amplitude: 5 mV; Scanrate DC-Potential: 5 mV/s) zum Einfluss der Temperatur und der Richtung, in welche das

Elektrodenpotential während der Messung geändert wird (im Folgenden *Scanrichtung*), auf den Potentialverlauf der differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht IL|Au(111) [Ala11]. Generell beobachteten sie, dass der Kurvenverlauf stark von dem gewählten Ausgangspotential und der Scanrichtung abhängt. Dies ist bei allen betrachteten Systemen anhand einer deutlichen Hysterese ersichtlich, wobei die Werte für die differentielle Kapazität bei einem Scan ausgehend von negativen Potentialen hin zu positiven deutlich unter denjenigen liegen, welche nach einer Umkehr der Scanrichtung gemessen werden können. Unterschiede sind jedoch bei der Temperaturabhängigkeit des Kurvenverlaufs zu erkennen. So nimmt die differentielle Kapazität bei [EMIm]BF₄|Au(111) um das pzc mit ansteigender Temperatur ab. Jenseits vom pzc nimmt sie dagegen zu. Bei den Grenzflächen [BMIm]BF₄|Au(111) und [OMIm]BF₄|Au(111) nimmt die differentielle Kapazität über den ganzen betrachteten Potentialbereich mit steigender Temperatur deutlich zu.

Die Temperaturabhängigkeit und die Abhängigkeit von der Scanrichtung wurden bereits drei Jahr zuvor von Lockett et al. für die Phasengrenzschichten zwischen [EMIm]Cl, [BMIm]Cl sowie [HMIm]Cl und GC untersucht [Loc08]. In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal auf die starke Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von der Scanrichtung und die damit einhergehende Hysterese hingewiesen. Allerdings handelte es sich um eine Randbemerkung und die Autoren entschieden sich für eine alternative Experimentführung, bei welcher sie ausgehend vom ocp das Potential bei ihrer AC-Voltammetrie-Messung (Messfrequenz: 1 kHz; AC-Amplitude: 5 mV; Scanrate DC-Potential: 1 mV/s) zunächst in kathodische und anschließend wiederum ausgehend vom ocp in anodische Richtung erhöhten. Darüber hinaus berichteten die Autoren, dass bei den von ihnen gewählten Systemen die differentielle Kapazität mit ansteigender Temperatur ebenfalls über den gesamten Potentialbereich ansteigt. Lockett et al. erklärten diese Beobachtung damit, dass ein Anstieg der Temperatur die interionischen Wechselwirkungen schwäche und somit mehr „freie“ Ionen existierten, die in der Phasengrenzschicht akkumuliert werden können.

Eine Zunahme der mittels breitbandiger EIS bestimmten differentiellen Kapazität mit der Temperatur konnten auch Silva et al. für die Phasengrenzschichten zwischen [BMIm]PF₆ und Hg, GC sowie Pt feststellen [Silv08]. Zudem konnten sie für die Grenzfläche [BMIm]PF₆|Hg mittels Elektrokapillarmessungen zeigen, dass die differentielle Kapazität am pzc kein Minimum aufweist. Diese Resultate konnten die Autoren in einer späteren Studie der Phasengrenzschicht zwischen [EMIm]TFSI, [BMIm]TFSI sowie [HMIm]TFSI und Hg bestätigen [Cos10]. Hier konnten sie darüber hinaus demonstrieren, dass sich das pzc mit zunehmender Temperatur zu positiveren Potentialen hin verschiebt. Bei Verwendung der IL [Pyr_{1,4}]TFSI kehrt sich dieser Trend um.

Unabhängig voneinander legten Druschler et al. und Gore et al. den Fokus auf die Untersuchung der Abhängigkeit gemessener Kapazitätskurven von der Scanrichtung [Drü10]. Druschler et al. schlugen ausgehend von den Ergebnissen breitbandiger EIS-Messungen an den Systemen [EMIm]TFSI|Pt und [Pyr_{1,4}]TFSI|Pt vor, dass beobachtete Hysterese-Effekte bezüglich des Potentialverlaufs der differentiellen Kapazität auf zusätzliche, langsame kapazitive Prozesse in der Phasengrenzschicht zurückzuführen seien. Dabei könne es sich sowohl um die langsame Adsorption und Desorption von Ionen in direktem Kontakt mit der

Pt-Oberfläche gepaart mit einem partiellen Elektronenübertrag handeln als auch um potentialinduzierte Veränderungen der Pt-Oberfläche selbst. In jedem Fall befinde sich die Phasengrenzschicht nicht in einem Gleichgewichtszustand sondern unterliege einer steten Veränderung. Gore et al. machten vergleichbare Beobachtungen bei ihren Untersuchungen der Phasengrenzschicht $[\text{BMIm}]\text{OTf}|\text{Au}$ und kamen zu ähnlichen Schlussfolgerungen [Gor10]. Sie verglichen ferner die Daten von EIS-Messungen an diesem System mit denjenigen, welche sie mittels AC-Voltammetrie erhalten konnten. Dieser Vergleich zeigt sehr deutlich, dass AC-Voltammetrie *keine* geeignete Methode für die Ermittlung der potentialabhängigen differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht $\text{IL}|\text{Elektrode}$ ist, da die Ergebnisse sowohl von der Scanrichtung als auch von der Scangeschwindigkeit abhängen.

Zheng et al. konnten ebenfalls demonstrieren, dass die Werte für die differentielle Kapazität, welche experimentell bestimmt werden können, durchaus sehr stark von der Messmethodik und von der Art der Auswertung der Messdaten abhängen können [Zhe10]. Sie zeigten dies anhand von vergleichenden Messungen der potentialabhängigen differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht 1-Ethyl-3-methylimidazoliumethylsulfat (kurz: $[\text{EMIm}]\text{EtSO}_4$) $|\text{GC}$ mit EIS, CV und AC-Voltammetrie und kamen zu dem Schluss, dass die Resultate von AC-Voltammetrie-Experimenten keine physikalisch fundierten Aussagen zulassen.

Gnahm, Pajkossy und Kolb berichteten 2010 als erste über EIS-Untersuchungen der Phasengrenzschicht zwischen einer einkristallinen Oberfläche und einer IL [Gna10, Paj11a]. Sie verwendeten hierzu das System $[\text{BMIm}]\text{PF}_6|\text{Au}(111)$. Die EIS-Daten deuteten auf die Existenz langsamer, kapazitiver Prozesse hin, welche auch von Druschler et al. sowie Gore et al. diskutiert wurden [Drü10, Gor10]. Zusätzlich durchgeführte, potentialabhängige *in-situ* STM-Aufnahmen zeigten zudem eine langsame, potentialinduzierte Umstrukturierung der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche. Vor dem Hintergrund dieser Resultate diskutierten die Autoren die Vergleichbarkeit der theoretischen Modelle für die Phasengrenzschicht $\text{IL}|\text{Elektrode}$ mit den experimentell erhaltenen Daten [Gna10]: „*However, the theoretical papers derive capacitance–potential curves without the mentioning of the dynamics of the double-layer rearrangements [...].*“ Weitergehende Studien an dem System $[\text{BMIm}]\text{PF}_6|\text{Au}(100)$ bestätigten die Existenz langsamer, kapazitiver Prozesse. Diese wurden von den Autoren als langsamer Austausch zwischen Ionen in der inneren Helmholtz-Schicht und solchen in der äußeren Helmholtz-Schicht interpretiert [Paj11b, Gna11]. Temperaturabhängige EIS-Messungen weisen darauf hin, dass die Aktivierungsbarriere für diesen langsamen Prozess 1,5-mal höher ausfällt als diejenige für den Ionentransport im Elektrolyten.

In einer aktuellen Studie präsentierten Gnahm et al. Ergebnisse detaillierter Untersuchungen der Phasengrenzschicht zwischen verschiedenen Guanidinium-ILs und $\text{Au}(100)$ sowie $\text{Au}(111)$ mittels CV, EIS und *in-situ* STM [Gna12]. Im Gegensatz zu $[\text{BMIm}]\text{PF}_6|\text{Au}(111)$ und $[\text{BMIm}]\text{PF}_6|\text{Au}(100)$ fanden sie jedoch keine Hinweise für die Ausbildung von Adsorbatschichten bei negativen Potentialen. Lediglich die Rekonstruktion der Oberfläche zu $\text{Au}(111)$ -($22 \times \sqrt{3}$) beziehungsweise $\text{Au}(100)$ -hex konnte beobachtet werden. Die Autoren führten das darauf zurück, dass die Guanidinium-Ionen keine π -p-Wechselwirkungen mit den Au-Oberflächen eingehen können und zudem sterisch sehr anspruchsvoll sind.

Parallel zu Gnahm et al [Gna10] führten auch Siinor, Lust und Lust Untersuchungen der Phasengrenzschicht zwischen ILs und einkristallinen Elektrodenoberflächen mittels EIS durch. Sie betrachteten dabei die Grenzschichten [EMIm]FAP, [EMIm]BF₄ sowie 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetracyanoborat (kurz: [EMIm]B(CN)₄) | Bi(111) [Sii10a, Sii10b]. Ebenso wie Gnahm et al. diskutierten sie zusätzliche, durch Ionenadsorption bedingte langsame kapazitive Prozesse.

Abschließend soll noch eine sehr umfangreiche Studie von Lockett et al. vorgestellt werden [Lock10]. Die Autoren führten AC-Voltammetrie- (Messfrequenz: 1 kHz; AC-Amplitude: 10 mV) und EIS-Messungen an mehreren Systemen IL | Au, Pt und GC bei verschiedenen Temperaturen im Bereich 20 °C – 100 °C durch. Dabei stellten sie fest, dass die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität in der Nähe des pzc sehr komplex ist, wohingegen die differentielle Kapazität bei hohen negativen beziehungsweise positiven Potentialen aufgrund des *lattice saturation* Phänomens generell abnimmt. Zudem kann beobachtet werden, dass die differentielle Kapazität (1) mit zunehmender Ionengröße abnimmt, (2) mit der Temperatur zunimmt, (3) im Fall von Metallelektroden kaum vom Elektrodenmaterial abhängt, und dass zudem (4) die Ausbildung der Phasengrenzschicht relativ langsam ist. Neben den umfassend dargestellten Ergebnissen ist vor allem ein Abschnitt lesenswert, in welchem die Autoren Gründe für die große Fülle an teilweise widersprüchlichen Veröffentlichungen zu diesem Thema diskutieren. Als Gründe werden (1) die oft mangelnde Reinheit der eingesetzten ILs, (2) eine nicht ausreichende Trocknung, (3) die Durchführung der Messungen unter N₂-Atmosphäre, (3) die Messmethodik (EIS vs. AC-Voltammetrie, verschiedene Äquivalentschaltkreise), (4) die Experimentführung, (5) die Stabilität der Referenzelektrode und (6) die Qualität des eingesetzten Elektrodenmaterials genannt.

2. Ein kurzer Einblick in den Versuchsaufbau

2.1 BEHEIZBARE MIKROMESSZELLE MIT PSEUDOREFERENZELEKTRODE

Für die meisten der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurde ein zusammen mit B. Huber entwickelter beheizbarer Zell-Aufbau verwendet (Abbildung 10).

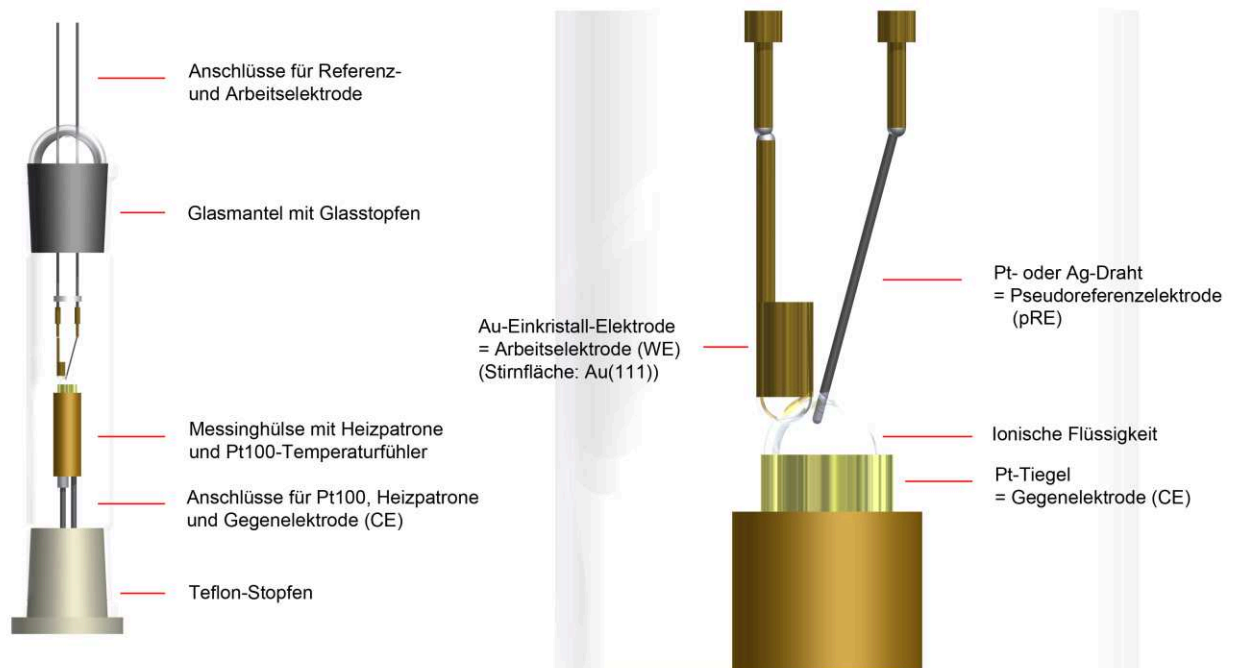


Abbildung 10: Messaufbau (Microcell H, rhd instruments) mit Messzelle für elektrochemische Untersuchungen der Grenzfläche zwischen Au(111) und ILs.

In ein Glasrohr wird in den oberen und unteren Schliff jeweils ein Stopfen eingeführt. In den unteren Stopfen aus Teflon[®] ist ein Schweißdraht aus Wolfram (Durchmesser = 1 mm, Länge = 10 cm) eingelassen, auf welchem wiederum eine Messinghülse mit integrierter Heizpatrone und Pt100-Temperaturfühler angebracht ist. Auf der Stirnfläche der beheizbaren Messinghülse findet sich ein an diese angelöteter Pt-Tiegel ($V = 150 \mu\text{L}$). Dieser dient sowohl als Behälter für die IL als auch als Gegenelektrode (engl. *counter electrode*, kurz: CE). In den oberen Stopfen aus Glas sind zwei parallel verlaufende Schweißdrähte aus Wolfram eingelassen. An dessen Enden werden Einlötbuchsen mit entsprechendem Innendurchmesser (Bürklin OHG) aufgesteckt. An die Stirnseite einer Buchse wird die Arbeitselektrode (engl. *working electrode*, kurz: WE) durch Lötten gefügt. Bei dieser handelt es sich um einen massiven, zylinderförmigen Au-Einkristall (MaTeck GmbH; Durchmesser = 3 mm, Höhe = 5 mm), dessen Stirnfläche entlang der (111)-Ebene mit einer Genauigkeit von 1° ausgerichtet worden ist. An die nicht ausgerichtete Rückseite ist ein Au-Draht angebracht, um eine bessere Kontaktierung zu ermöglichen. An die Oberseite der zweiten Buchse wird die Pseudoreferenzelektrode (kurz: pRE), angelötet, wobei dies in den hier vorgestellten Experimenten ein hochreiner Pt-Draht war.

2.2 TEMPERIERBARE MIKROMESSZELLE MIT KAPILLAR-MIKROREFERENZELEKTRODE

Im Laufe der Untersuchungen der Phasengrenzschicht IL | Au(111) wurde in Zusammenarbeit mit B. Huber ein neuer Messaufbau (Microcell HC) entwickelt, welcher Messungen in einem Temperaturbereich von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Genauigkeit von $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermöglicht (Abbildung 11 links). Die Temperaturregelung erfolgt dabei mit einem Regler (2408, 2416 oder 3216) der Firma Eurotherm. Mittels eines Peltierelements können die Proben nicht nur erwärmt, sondern auch aktiv gekühlt werden. Die maximal mögliche Temperiertrate beträgt $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Um letztendlich kommerziell erhältliche, mit Au bedampfte Glimmerplättchen (und später auch H.O.P.G.-Plättchen) als WE einsetzen zu können, wurde zudem eine mit dem Messaufbau kompatible Messzelle konstruiert (Abbildung 11 rechts). Diese ist folgendermaßen aufgebaut: Die Basis besteht aus einem vergoldeten Cu-Werkstück, in dessen Innern sich ein Pt100-Temperaturfühler direkt unter der Probenauflagefläche befindet. Sowohl die Kontakte für den Sensor als auch der elektrische Kontakt werden über ein Stecksystem gewährleistet, über welches sich die Messzelle auf dem Messaufbau befestigen lässt. Auf die Basis wird das Substrat (Au(111) auf Glimmer (Hersteller: phasis und Agilent Technologies) oder H.O.P.G. (Hersteller: plano GmbH)) gelegt. Der elektrische Kontakt zur Basis wird mit einer Kontaktfeder hergestellt.

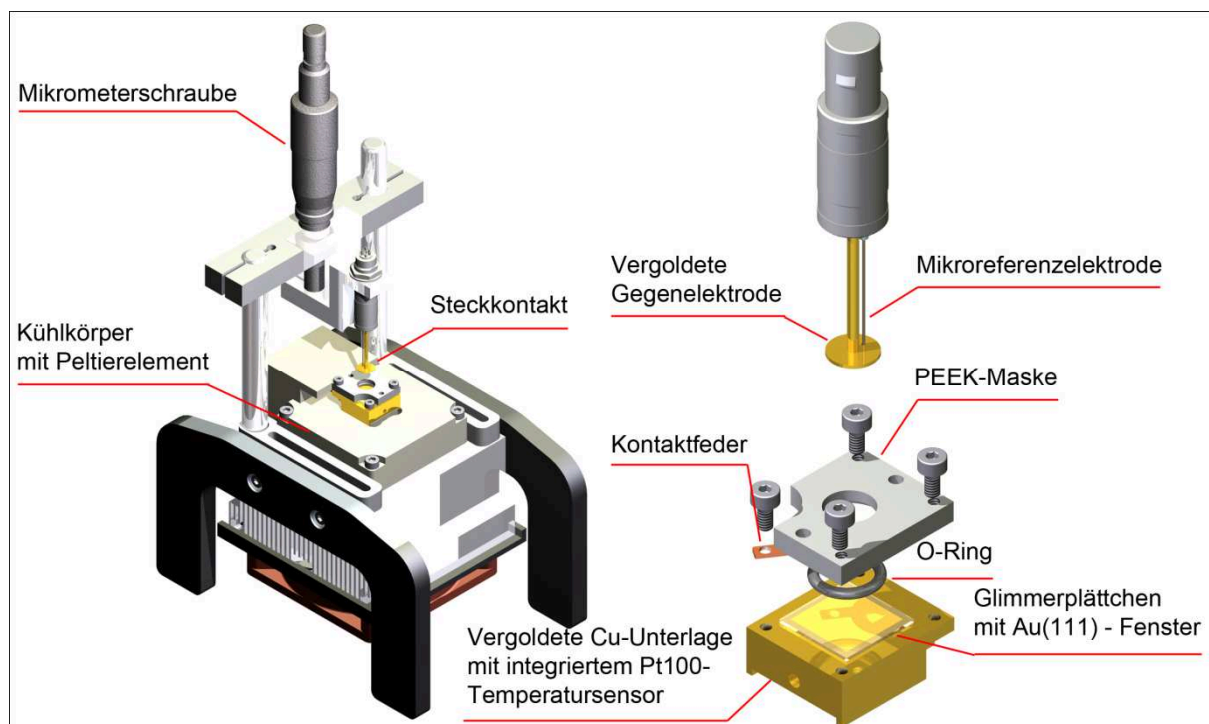


Abbildung 11: Messaufbau (Microcell HC, rhd instruments) mit Messzelle für elektrochemische Untersuchungen der Grenzfläche zwischen Au(111) beziehungsweise H.O.P.G. und ILs.

Um die elektrochemisch aktive Fläche zu begrenzen, wird mit Hilfe einer Polyetheretherketon-Maske, welche eine entsprechende Aussparung aufweist, ein O-Ring aus Fluorkautschuk (Durchmesser = 7 mm, Schnurstärke = 1,5 mm; Kremer GmbH) auf das Substrat gepresst. Der Anpressdruck wird mit drei Schrauben, die die Maske auf die Basis drücken, aufgebracht. Die Fläche der WE beträgt damit $0,38\text{ cm}^2$. In die Aussparung wird die

IL gegeben ($V = 60 \mu\text{L}$). Als CE fungiert entweder eine Pt-Scheibe oder eine vergoldete Edelstahlscheibe (Durchmesser = 6,8 mm). An die Scheibe ist auf der Rückseite ein Edelstahldraht (Durchmesser = 2,0 mm) angeschweißt worden, welcher wiederum an drei Pins eines vierpoligen LEMO-Steckers angelötet ist. In der CE befindet sich darüber hinaus ein Loch (Durchmesser = 0,7 mm), durch welches eine Kapillar-RE nach der von B. Huber entwickelten Bauweise an die WE geführt werden kann [Hub11]. Die Kapillar-RE wird über eine Einlötbuchse (Bürklin OHG), die an den freien Pin des LEMO-Steckers gelötet ist, kontaktiert. Die Einheit CE/Kapillar-RE kann mit Hilfe einer Mikrometerschraube in z-Richtung sehr genau positioniert werden.

3. Kumulativer Teil

3.1 ZUR UNTERSUCHUNG DER DYNAMIK UND STRUKTUR DER PHASENGRENZFLÄCHE ZWISCHEN IONEN- UND ELEKTRONENLEITERN MITTELS EIS

In diesem Kapitel wird zunächst eine leider in der Literatur vereinzelt auftretende Aussage widerlegt, dass die EIS nicht geeignet sei, die differentielle Kapazität einer Grenzfläche zu bestimmen. Im Anschluss werden verschiedene gängige Auswertemethoden vorgestellt, mit welchen die differentielle Kapazität aus EIS-Daten gewonnen werden kann, wobei ein alternativer Ansatz entwickelt wird. Schließlich wird eine in der Literatur verbreitete fehlerhafte Auswertung von EIS-Daten kritisch diskutiert.

Der Inhalt des ersten Abschnitts des Kapitels wurde bereits in folgender Veröffentlichung dargestellt [Rol12a]:

Bernhard Roling, Marcel Drüschler, „Comments on “Intrinsic limitations of impedance measurements in determining electric double layer capacitances” by H. Wang and L. Pilon [Electrochim. Acta 63 (2012) 55]”, *Electrochim. Acta*, 2012, **76**, 526-528.
(doi:10.1016/j.electacta.2012.03.180)

In einer aktuellen Veröffentlichung behaupten Wang und Pilon, dass aus der Auswertung von EIS-Daten grundsätzlich fehlerhafte Werte für die Kapazität der Phasengrenzschicht Elektrolyt | Elektrode resultieren [Wan12]. Sie führen auf der Grundlage von klassischen und modifizierten Poisson-Nernst-Planck-(PNP)-Gleichungen numerische Berechnungen durch, um EIS-Untersuchungen der Ausbildung der Phasengrenzschicht wässriger Elektrolyt | planare Elektrode zu simulieren. Die aus den simulierten Daten erhaltenen Werte für die Kapazität vergleichen sie mit den Werten, welche sich auf analytischem Wege über die Lösung von Poisson-Boltzmann-(PB)-Gleichungen ergeben. Sie finden dabei signifikante Unterschiede. Allerdings lässt sich leicht zeigen, dass die Schlussfolgerung, welche Wang und Pilon aus diesen Beobachtungen zogen, einzig und alleine darauf zurückzuführen sind, dass die numerischen Berechnungen *differentielle* Kapazitäten ergeben, während die von ihnen verwendeten analytischen Ausdrücke *integrale* Kapazitäten liefern.

Die Kapazität einer Phasengrenzschicht Elektrolyt | Elektrode lässt sich im Allgemeinen über die Analyse von Cyclovoltammogrammen und die Auswertung von EIS-Daten bestimmen. Dabei gilt es zu beachten, dass über beide Methoden *differentielle* Kapazitäten zugänglich sind. Die differentielle Kapazität beschreibt die Änderung der Elektrodenladung mit einer Änderung des Elektrodenpotentials. Die *integrale* Kapazität ist dagegen über die bei einem bestimmten Elektrodenpotential in der Phasengrenzschicht gespeicherte Ladung gegeben (Gleichung 6).

PB-Gleichungen werden in der klassischen Beschreibung der Phasengrenzschicht verdünnter Elektrolyt | Elektrode eingesetzt, um deren integrale und differentielle Kapazität vorherzusagen. Für eine starre Helmholtzschicht, in welcher ein linearer Zusammenhang zwischen Ladung und Potentialabfall besteht, sind die Ausdrücke für die integrale und differentielle Kapazität identisch ($K_H = C_H$), sofern keine spezifische Adsorption vorliegt (Tabelle 1). Dagegen ist in der diffusen Schicht der Zusammenhang zwischen gespeicherter

Ladung und Potentialabfall nicht linear, weshalb sich unterschiedliche Ausdrücke für die integrale und differentielle Kapazität ergeben ($K_{GC} \neq C_{GC}$, Tabelle 1). Das Stern-Modell kombiniert jeweils die Ausdrücke für die integrale und differentielle Kapazität von starrer und diffuser Schicht und sagt eine integrale sowie eine differentielle Gesamtkapazität voraus, welche ebenfalls verschieden voneinander sind ($K_{Int} \neq C_{Int}$). All dies gilt auch, wenn bei der Behandlung der diffusen Schicht gemäß dem Kornyshev-Modell das Eigenvolumen der Ionen Berücksichtigung findet. Hier ergeben sich folgende Ausdrücke für integrale und diffuse Kapazität (Gleichung 28).

$$(Gl. 28) \quad \begin{aligned} K_{Kor} &= C_D \cdot \frac{k_B \cdot T}{e \cdot \Delta \varphi_{GC}} \cdot \sqrt{\frac{2}{\gamma} \cdot \ln \left(1 + 2 \cdot \gamma \cdot \sinh^2 \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \right)} \\ C_{Kor} &= C_D \cdot \frac{\cosh \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right)}{\left(1 + 2 \cdot \gamma \cdot \sinh^2 \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \right)} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \gamma \cdot \sinh^2 \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right)}{\ln \left(1 + 2 \cdot \gamma \cdot \sinh^2 \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \right)}} \end{aligned}$$

Wang und Pilon zeigen in Abbildung 2(a) ihrer Publikation Werte für die Kapazität einer diffusen Doppelschicht ($d_H = 0$ m, $\gamma = 0$, $\Delta \varphi_{GC} = 0,1$ V, $T = 298$ K), die sie über numerische Simulationen von EIS-Messungen erhalten können, und vergleichen diese mit den Werten, welche ihnen ein entsprechender PB-Ansatz liefert. Allerdings legen sie bei der zuletzt genannten Rechnung den Ausdruck für die integrale Kapazität der diffusen Schicht zugrunde (Gleichung 3, Tabelle 1). Sie beobachten, dass die aus den Simulationen resultierenden Werte um einen Faktor 2 größer ausfallen und führen dies darauf zurück, dass EIS-Messungen den Aufbau der Phasengrenzschicht und somit deren kapazitive Aufladung nicht richtig erfassen würden. Tatsächlich aber vergleichen die Autoren hier *differentielle* Kapazitäten mit *integralen*. Wie man auf einfachem Weg zeigen kann, ist das Verhältnis der über einen klassischen PB-Ansatz erhaltenen Ausdrücke für die differentielle und integrale Kapazität folgendermaßen gegeben (Gleichung 29):

$$(Gl. 29) \quad \frac{C_{GC}}{K_{GC}} = \frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \cdot \frac{\cosh \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right)}{\sinh \left(\frac{e \cdot \Delta \varphi_{GC}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right)}$$

Für $\Delta \varphi_{GC} = 0,1$ V und $T = 298$ K ist die differentielle Kapazität um einen Faktor 2 größer als die integrale Kapazität (Gleichung 30):

$$(Gl. 30) \quad \frac{C_{GC}}{K_{GC}} = \frac{1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot 0,1 \text{ V}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s}}{\text{K}} \cdot 298 \text{ K}} \cdot \frac{\cosh \left(\frac{1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot 0,1 \text{ V}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s}}{\text{K}} \cdot 298 \text{ K}} \right)}{\sinh \left(\frac{1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot 0,1 \text{ V}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s}}{\text{K}} \cdot 298 \text{ K}} \right)}$$

$$\frac{C_{GC}}{K_{GC}} \approx 2,03$$

Dieser Wert entspricht tatsächlich der „Diskrepanz“, welche Wang und Pilon erwähnen.

Schließlich stellen die Autoren in Abbildung 7 in ihrer Publikation die relativen Unterschiede δ (Gleichung 31) zwischen den Kapazitätswerten, die sie aus Simulationen von EIS-Experimenten erhalten (klassische und modifizierte PNP-Modelle), und denjenigen, welche sich über analoge analytische Betrachtungen vorhersagen können (klassische und modifizierte PB-Ansätze), in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential $\Delta\varphi$ ($= \Delta\varphi_H + \Delta\varphi_{GC}$) dar.

$$(Gl. 31) \quad \delta = \left| 1 - \frac{C_{EIS}}{K_{Int}} \right|$$

Trägt man jeweils ebenso den relativen Unterschied δ^* (Gleichung 32) zwischen der differentiellen und der integralen Kapazität auf, so erkennt man, dass δ und δ^* identisch sind (Abbildung 12).

$$(Gl. 32) \quad \delta^* = \left| 1 - \frac{C_{Int}}{K_{Int}} \right|$$

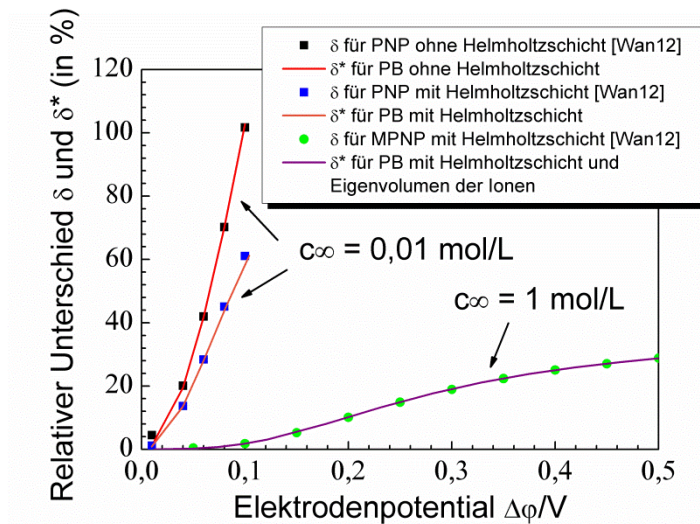


Abbildung 12: Potentialabhängige Auftragung des relativen Unterschieds δ zwischen der Kapazität, die über PNP- und MPNP-basierte Simulationen von EIS-Experimenten erhalten wurde, und der über klassische und modifizierte PB-Ansätze erhaltenen, integralen Kapazität nach Wang und Pilon [Wan12]. Ebenso wird der potentialabhängige relative Unterschied δ^* zwischen der differentiellen und integralen Kapazität nach den entsprechenden PB-Ansätzen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die über EIS-Simulationen erhalten Kapazitätswerte und die differentiellen Kapazitäten nach den entsprechenden PB-Ansätzen identisch sind. (Für die Berechnung wurde entsprechend den Vorgaben von Wang und Pilon von einer 0,33 nm dicken Helmholtzschicht und einer relativen Permittivität von 78,5 ausgegangen.) [Nachdruck von *Electrochim. Acta*, 76, B. Roling, M. Drüschler, „Comments on “Intrinsic limitations of impedance measurements in determining electric double layer capacitances” by H. Wang and L. Pilon [*Electrochim. Acta* 63 (2012) 55]”, 526-528, Copyright (2012), mit Genehmigung durch Elsevier]

Schließlich wird hierdurch deutlich, dass die von Wang und Pilon über Simulationen von EIS-Messungen erhaltenen Werte für die Kapazität mit den Vorhersagen der klassischen und modifizierten PB-Ansätze für die differentielle Kapazität übereinstimmen. Die von den Autoren beobachteten „Diskrepanzen“ sind eindeutig auf den fehlerhaften Vergleich von differentieller mit integraler Kapazität zurückzuführen. Die EIS stellt somit, entgegen der Schlussfolgerung der Autoren, eine elegante Methode zur Bestimmung differentieller Kapazitäten der Phasengrenzschicht Elektrolyt | Elektrode dar.

Erklärung über den Beitrag zu der obigen Publikation

Herr Prof. Dr. Roling hat wesentliche Teile der Einleitung sowie der Diskussion und des Schlussteils verfasst. Mein Beitrag liegt in der Darstellung des klassischen und modifizierten PB-Ansatzes (Einleitung) sowie in der Berechnung der potentialabhängigen Werte für δ und δ^* , welche Abbildung 1 zugrunde liegen (Diskussionsteil). Somit habe ich zu etwa 30% zur Entstehung dieser Veröffentlichung beigetragen.

Nachdem gezeigt wurde, dass EIS-Messungen der Phasengrenzschicht Elektrolyt|Elektrode durchaus korrekte Werte für deren differentielle Kapazität liefern, stellt sich nun die Frage, *wie* diese Werte aus den gemessenen Impedanzdaten erhalten werden können. In der Literatur lassen sich hierzu verschiedene Vorgehensweisen finden, die nicht immer zum gleichen Ergebnis führen. Diese wurden in der folgenden Publikation dargestellt und kritisch diskutiert [Drü11a]. Zudem wurde eine alternative Methode, welche der Dielektrischen Spektroskopie entlehnt worden ist, vorgestellt. Letztere wird angewandt, um potentialabhängige differentielle Kapazitäten der Phasengrenzschicht [EMIm]FAP|Au(111) aus entsprechenden Impedanzmessungen zu ermitteln.

Marcel Drüschler, Benedikt Huber, Bernhard Roling „On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111)”, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6802-6808.
(doi: 10.1021/jp200395j)

EXPERIMENTALTEIL. [EMIm]FAP wurde in hochreiner Form von der Fa. Merck KGaA als Kundensynthese bezogen. Die vom Hersteller angegebenen Spezifikationen weisen auf Restgehalte an Halogenidionen und Alkalimetallionen hin, die deutlich kleiner als 10 ppm ausfallen. Die Gewährleistung einer möglichst hohen Reinheit ist äußerst wichtig, da Verunreinigungen die Eigenschaften der Phasengrenzschicht entscheidend beeinflussen können [Bor12, End12, Hay12]. Die IL wurde von unseren Kooperationspartnern an der TU Clausthal (AG Prof. Dr. Endres) bei 100 °C und 10^{-3} mbar über mehrere Stunden getrocknet und in verschlossenen Gefäßen an uns versandt. Der Restwassergehalt lag unter 1 ppm. Die IL wurde in einer Handschuhbox (LABstar, MBRAUN GmbH) unter N₂-Atmosphäre mit einem O₂- und H₂O-Gehalt kleiner als 1 ppm gelagert. Unter dieser Schutzgasatmosphäre wurden auch der Messaufbau vorbereitet und alle Messungen durchgeführt, was insofern essentiell ist, als dass die physikochemischen Eigenschaften von ILs, insbesondere deren elektrochemischer Stabilitätsbereich, eine starke Abhängigkeit von deren H₂O- und O₂-Gehalt zeigen [Fit04, Mah08, Sed00, Zh12]. Für die Messungen wurde ein heizbarer Messaufbau (rhd instruments, Abbildung 10) in Kombination mit einer speziellen Messzelle verwendet. In letzterer diente ein Au-Einkristall (Fa. MaTeck GmbH) als Arbeitselektrode (engl. *working electrode*, kurz: WE), ein Pt-Tiegel (80% Pt, 20% Rh) als Probenbehälter und Gegenelektrode (engl. *counter electrode*, kurz: CE) und ein polykristalliner Pt-Draht als Pseudoreferenzelektrode (kurz: pRE) (Abschnitt 2.1). Vor jeder Messung wurde der Einkristall gründlich mit Millipore® Wasser und HPLC-Grade Aceton gespült, im HV getrocknet, in einer Propangasflamme für 30 s zur Rotglut erhitzt und schließlich unter einem Ar-Strom langsam auf Raumtemperatur gekühlt [Bat94, Höl95, Kolb86, Rob92]. Unter diesen Bedingungen rekonstruiert die Au(111)-Oberfläche, und es resultiert die Au(111)-(22 x $\sqrt{3}$)-Struktur. Dieser Prozess ist auch bei der Präparation von Au(111)-Oberflächen im UHV zu beobachten, bei welcher die Oberfläche einer Abfolge mehrerer Sputter- und Temperschritte unterworfen wird [Bar90]. Die Triebkraft ist in der Minimierung der Oberflächenenergie um ca. 40 kJ/mol zu sehen [Bar90, Hei86, Kolb86]. Die rekonstruierte Au-(111)-Oberfläche zeichnet sich durch eine uniaxiale Kontraktion entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung aus. Die $\begin{pmatrix} 22 & 0 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$ -

Einheitszelle weist dabei in $[11\bar{2}]$ -Richtung eine periodische Abfolge von fcc- und hcp-Lagen auf, wobei die fcc-Lagen breiter ausfallen, da diese Packung der Au-Atome energetisch günstiger ist [Bar90]. Neben dieser lokalen Struktur lässt sich eine sehr charakteristische Überstruktur beobachten: Die parallele Abfolge von fcc- und hcp-Lagen weist senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung in definierten Abständen alternierend $+120^\circ$ - und -120° -Kurven auf, was zu einem Zig-Zag- beziehungsweise Fischgrätenmuster (engl. *herringbone*) führt. Diesem Motiv verdankt die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche ihre Bezeichnung („Herringbone-Rekonstruktion“). Die Überstruktur resultiert aus der Tendenz der Oberfläche, die uniaxiale Kontraktion und damit eine erhöhte Oberflächenspannung in eine isotrope Kontraktion zu überführen. Wird die durch Flammentempnern erhaltene Au(111)-(22 x $\sqrt{3}$)-Oberfläche allerdings in Kontakt mit einem Elektrolyten gebracht, in welchem die Ionen zur spezifischen Adsorption neigen, wird die Rekonstruktion wieder aufgehoben, und es resultiert die nicht rekonstruierte Au(111)-(1 x 1)-Oberfläche [Kolb86], da in der Regel eine Wechselwirkung der Ionen mit diesem Strukturmotiv energetisch günstiger ist. Allerdings haben viele Experimente gezeigt, dass durch negative Aufladung der Au(111)-(1 x 1)-Oberfläche zumindest in den meisten Domänen die Rekonstruktion wiederhergestellt werden kann [Kolb01]. Um zu gewährleisten, dass lediglich die orientierte Au(111)-Oberfläche mit der IL Kontakt hat, wurde die so genannte *dipping technique* von Dickertmann, Koppitz und Schultze eingesetzt [Dic76]. Dabei wurde die präparierte Au(111)-Oberfläche vorsichtig in Richtung der IL-Oberfläche bewegt und minimal eingetaucht. Anschließend wurde der Au-Kristall wieder vorsichtig zurückgezogen, wobei sich ein dünner IL-Zylinder zwischen Au(111)- und IL-Oberfläche ausbildete, da die IL gut an der Au(111)-Oberfläche anhaftete. Die Pt-pRE wurde vor jedem Experiment gründlich mit Millipore® Wasser und HPLC-Grade Aceton gereinigt und anschließend für ca. 5 Minuten in einer Propangasflamme getempert. Dabei bildet sich ein dünner Oxidfilm aus, von welchem angenommen wird, dass er einen positiven Einfluss auf die Potentialstabilität einer Pt-pRE hat [Ans57]. Über diese Vorbehandlungsschritte konnte die bekannte Potentialdrift der pRE [Hub11, Sno06] über die Dauer der Experimente auf unter 100 mV reduziert werden. Die Messungen wurden schließlich mit einem modular aufgebauten Messgerät der Fa. Novocontrol Technologies GmbH durchgeführt. Dieses bestand aus einem Alpha-AK high-resolution Impedance Analyzer und einem POT/GAL 15 V/10 A Interface. Zunächst wurde bei einer Temperatur von 30 °C ein CV mit einer Scanrate von 10 mV/s aufgenommen, um festzustellen, in welchem Potentialbereich im Wesentlichen kapazitive Ströme auftreten. Dieser Potentialbereich wurde für die Impedanzmessungen ausgewählt. Hierbei wurde der jeweiligen Gleichspannung eine Wechselspannung mit einer Amplitude von 14,1 mV überlagert (= 10 mV(rms)). Die Impedanz wurde dann für mehrere Frequenzen im Bereich zwischen 10 mHz und 1 MHz bestimmt. Vor der Aufnahme des Impedanzspektrums bei der folgenden Gleichspannung wurde eine Wartezeit von 10 min veranschlagt, um dem System genügend Zeit für die Gleichgewichtseinstellung zu geben. Die erhaltenen Impedanzspektren wurden mit Hilfe der Software WinFit (Novocontrol Technologies GmbH) ausgewertet.

METHODEN ZUR ERMITTLUNG DER DIFFERENTIELLEN PHASENGRENZSCHICHTKAPAZITÄT AUS IMPEDANZSPEKTREN. Eine gängige Vorgehensweise zur Auswertung von Impedanzspektren ist die Anpassung der Messdaten an einen so genannten Äquivalentschaltkreis, in welchem

physikochemische Prozesse durch elektrische Bauelemente beschrieben werden. Ein Schaltkreis zur Beschreibung einer idealen Grenzschicht zwischen einem Elektrolyten und einer blockierenden Elektrode ist in Abbildung 13 dargestellt.

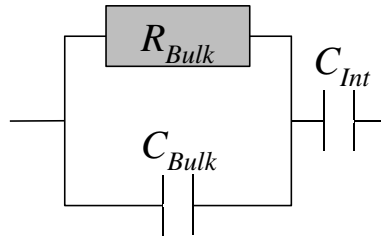


Abbildung 13: Äquivalentschaltkreis zur Beschreibung der Grenzschicht zwischen einem Elektrolyten und einer blockierenden Elektrode. R_{Bulk} steht für den Ionentransport im Volumen, C_{Bulk} für die differentielle Kapazität des Volumens und C_{Int} für die differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht. [Entnommen aus „M. Drüschler, B. Huber, B. Roling „On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111)“, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 6802-6808“ mit Genehmigung durch die American Chemical Society, Copyright 2011]

Der Transport der Ionen im Elektrolyten wird durch einen ohmschen Widerstand R_{Bulk} symbolisiert. Parallel dazu findet sich ein Kondensator C_{Bulk} , der die differentielle Kapazität des Volumens beschreibt. Ein weiterer Kondensator C_{Int} , der für die differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht steht, ist in Serie zu diesem parallelen $R_{Bulk}C_{Bulk}$ -Glied geschaltet. C_{Bulk} kann jedoch vernachlässigt werden, da (i) die Frequenzen, bei welchen die Volumenkapazität eine Rolle spielt, im Falle von Elektrolyten mit guter Leitfähigkeit oft größer als 100 MHz ausfallen und somit außerhalb des Messfensters der EIS liegen ($\nu_{Bulk} = 1/(R_{Bulk} \cdot C_{Bulk})$) und (ii) C_{Int} sehr viel größer als C_{Bulk} ist. Der Äquivalentschaltkreis vereinfacht sich damit zu einer seriellen Schaltung von R_{Bulk} und C_{Int} (Abbildung 14).

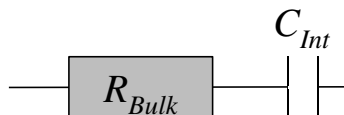


Abbildung 14: Vereinfachter Äquivalentschaltkreis zur Beschreibung der Grenzschicht zwischen einem Elektrolyten und einer blockierenden Elektrode. R_{Bulk} steht für den Ionentransport im Volumen und C_{Int} für die differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht. [Entnommen aus „M. Drüschler, B. Huber, B. Roling „On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111)“, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 6802-6808“ mit Genehmigung durch die American Chemical Society, Copyright 2011]

Die komplexe differentielle Kapazität dieses Schaltkreises ist über folgende Gleichung gegeben (Gleichung 32):

$$\begin{aligned} \hat{C}(\nu) &= C'(\nu) + j \cdot C''(\nu) \\ \text{(Gl. 32)} \quad \hat{C}(\nu) &= C_{Int} \cdot \left[\frac{1}{1 + (2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \tau_{Int})^2} - j \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \tau_{Int}}{1 + (2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \tau_{Int})^2} \right] \end{aligned}$$

$C'(\nu)$ steht für den Realteil der komplexen differentiellen Kapazität, $C''(\nu)$ für den Imaginärteil, ν ist die Messfrequenz, τ_{Int} ist die charakteristische Zeitkonstante für die Aufladung der Phasengrenzschichtkapazität ($\tau_{Int} = R_{Bulk} \cdot C_{Int}$) und j ist die komplexe Einheit ($j = \sqrt{-1}$). Eine Auftragung von Gleichung 32 in der komplexen Kapazitätsebene (= Auftragung von $-C''(\nu)$ gegen $C'(\nu)$) ergibt einen perfekten Halbkreis, dessen Durchmesser C_{Int} entspricht (Abbildung 15).

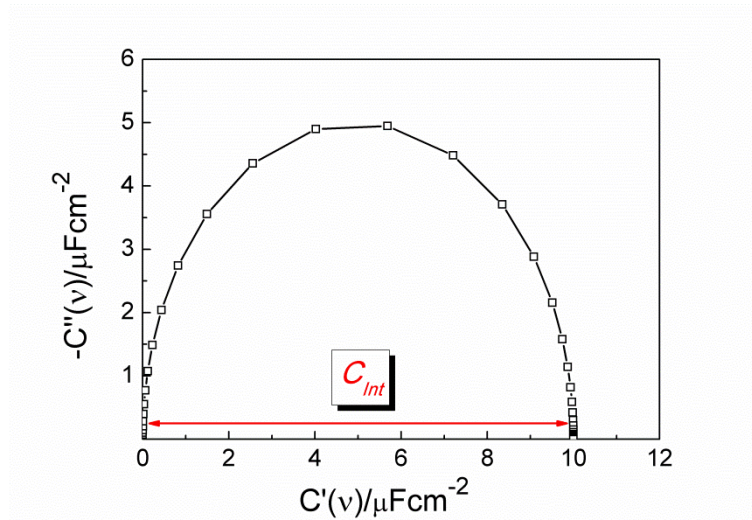


Abbildung 15: Zu erwartender Kurvenverlauf in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität bei einem System, welches ein ideales Verhalten nach dem obigen Schaltkreis (Abbildung 14) zeigt. C_{Int} wurde hier auf einen Wert von $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ gesetzt, τ_{Int} auf 200 ms.

Falls sich die experimentellen Werte mit dem in Abbildung 14 dargestellten Äquivalentschaltkreis beschreiben lassen, gibt es zwei Möglichkeiten, C_{Int} zu bestimmen: (i) eine Aufnahme des kompletten Frequenzspektrums mit anschließender Anpassung der gemessenen Daten an den Äquivalentschaltkreis oder (ii) Messung der Impedanz bei einer festen Frequenz $\nu^* \ll 1/(R_{Bulk} \cdot C_{Int})$ und Gleichsetzen von $C'(\nu^*)$ mit C_{Int} . Die zuletzt genannte Vorgehensweise entspricht derjenigen bei der AC-Voltammetrie, bei welcher unter gleichzeitiger linearer Änderung des WE-Potentials die Impedanz bei einer einzigen Frequenz ν^* gemessen und daraus $C'(\nu^*)$ bestimmt wird.

EIS-Untersuchungen an realen Systemen Elektrolyt|Elektrode zeigen jedoch deutliche Abweichungen von dem idealen Verhalten: $C'(\nu)$ sowie $C''(\nu)$ steigen bei niedrigen Frequenzen $\nu^* \ll 1/(R_{Bulk} \cdot C_{Int})$ erneut an [Drü10, Gor10, Loc08, Loc10, Paj11b, Sii10a, Sii10b, Silv08]. Dieses Phänomen wurde auch bei zahlreichen EIS-Experimenten an Systemen wässriger Elektrolyt|Elektrode beobachtet [Bate88, Bru84, Chi09, Hsu01, Liu85, Nev06a, Nev06b, Ora02, Paj94, Paj97, Paj05, Schei75, Zol98]. Um die Nicht-Idealität der Kapazität zu berücksichtigen, wurde oft der ideale Kondensator C_{Int} im Äquivalentschaltkreis durch ein *constant phase element* CPE_{Int} ersetzt (Abbildung 16).

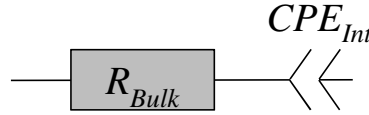


Abbildung 16: Modifizierter Äquivalentschaltkreis zur Beschreibung der Grenzschicht zwischen einem Elektrolyten und einer blockierenden Elektrode bei nicht idealem kapazitiven Verhalten. R_{Bulk} steht für den Ionentransport im Volumen und CPE_{Int} für ein *constant phase element*, welches das nicht ideal kapazitive Verhalten der Phasengrenzschicht beschreibt. [Entnommen aus „M. Drüschler, B. Huber, B. Roling „On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate and Au(111)“, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 6802-6808“ mit Genehmigung durch die American Chemical Society, Copyright 2011]

Die komplexe Impedanz eines CPEs ist über folgenden Ausdruck gegeben (Gleichung 33):

$$(Gl. 33) \quad \hat{Z}_{CPE}(\nu) = \frac{1}{Q \cdot (j \cdot 2 \cdot \pi \cdot \nu)^\alpha}$$

Der Parameter α kann Werte zwischen 0 (= ohmscher Widerstand) und 1 (= idealer Kondensator) annehmen. Für $\alpha=0$ ist der Parameter Q der Kehrwert des ohmschen Widerstandes, für $\alpha=1$ entspricht er einer Kapazität. Die physikalische Ursache für ein CPE-Verhalten vieler Phasengrenzschichten bei niedrigen Frequenzen wurde lange Zeit kontrovers diskutiert. Im Wesentlichen lassen sich in der Literatur zwei Standpunkte finden: (i) Ein CPE-Verhalten ist auf die Rauigkeit der Elektrode zurückzuführen [Bate88, Liu85, Schei75]. Diese bedingt eine Verteilung der Stromdichte an der Elektrodenoberfläche und damit eine Verteilung der Zeitkonstanten τ_{Int} für die Ausbildung der Phasengrenzschicht. (ii) Langsame Prozesse in der Phasengrenzschicht (Adsorption und Reorientierung von Ionen) führen zu einem CPE-Verhalten [Paj94]. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Existenz langsamer Prozesse für das Vorliegen eines CPE-Verhaltens relevanter ist als die Rauigkeit der Oberfläche [Chi09, Nev06a, Nev06b, Paj94, Paj97]. Letztere führt lediglich eine stärkere Abweichung vom idealen Verhalten herbei, da eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit eine breitere Verteilung der Zeitkonstanten für die Ionenadsorption bewirkt [Paj94]. Die komplexe differentielle Kapazität des modifizierten Äquivalentschaltkreises ist über folgenden Zusammenhang gegeben (Gleichung 34):

$$(Gl. 34) \quad \hat{C}(\nu) = Q \cdot \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right)}{(2 \cdot \pi \cdot \nu)^{\alpha+1} \cdot \tau_Q^2 + 4 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \tau_Q \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) + (2 \cdot \pi \cdot \nu)^{1-\alpha}} - j \cdot \frac{(2 \cdot \pi \cdot \nu)^\alpha \cdot \tau_Q + \cos\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right)}{(2 \cdot \pi \cdot \nu)^{\alpha+1} \cdot \tau_Q^2 + 4 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \tau_Q \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) + (2 \cdot \pi \cdot \nu)^{1-\alpha}} \right]$$

Dabei ist $\tau_Q = R_{Bulk} \cdot Q$. Für den Fall, dass $\alpha < 1$, ist das Verhalten bei $\nu \rightarrow 0$ Hz nicht kapazitiv, sondern sowohl $C'(\nu)$ als auch $C''(\nu)$ divergieren (Abbildung 17). Darüber hinaus ist der sich bei hohen Frequenzen ausbildende Halbkreis für von 1 abweichende α -Werte etwas unterdrückt.

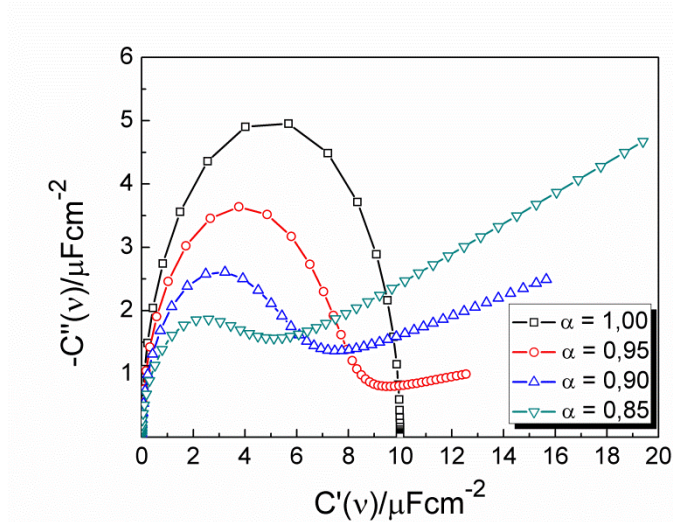


Abbildung 17: Zu erwartender Kurvenverlauf in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität bei einem System, welches ein nicht ideales Verhalten nach dem obigen Schaltkreis (Abbildung 16) zeigt. CPE_{Int} wurde hier auf einen Wert von $10 \mu F/cm^2 \cdot s^{(\alpha-1)}$ gesetzt, τ_Q auf 200 ms^α . [Entnommen aus „M. Drüschler, B. Huber, B. Roling „On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111)“, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 6802-6808“ mit Genehmigung durch die American Chemical Society, Copyright 2011]

Dieses Verhalten bei niedrigen Frequenzen führt dazu, dass man, wenn die Ursache in einer Verteilung von parallelen differentiellen Kapazitäten entlang der Oberfläche gesehen wird, die zugehörige Verteilungsfunktion nicht normieren kann [Bru84]. Daher kann auch im Rahmen dieses Verteilungsmodells eigentlich keine mittlere differentielle Kapazität angegeben werden. Allerdings lässt sich in der Literatur ein häufig benutzter Ausdruck für die Ermittlung einer „mittleren“ differentielle Kapazität finden (Gleichung 35):

$$(Gl. 35) \quad \langle C_{EDL} \rangle = \alpha \sqrt{\frac{Q}{R_{Bulk}^{\alpha-1}}}$$

Die physikalische Bedeutung des über diesen Ansatz berechneten Wertes bleibt jedoch fraglich. Selbst Brug et al., auf deren Arbeit diese Gleichung zurückgeht, kritisieren: „A more rational double-layer parameter appears to be the quantity $[\langle C_{EDL} \rangle]$, but the essential meaning of this quantity is also obscure as long as the proper fundamental background of the CPE remains unclarified“ [Bru84]. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit eine andere Fit-Funktion verwendet, welche im Limes kleiner Frequenzen kapazitives Verhalten zeigt. In Analogie zur Dielektrischen Spektroskopie, in welcher ein ideales Debye-Verhalten der dielektrischen Relaxation mit einem zu Gleichung 32 mathematisch identischen Zusammenhang beschrieben wird, wird eine Cole-Cole-artige Gleichung zur Beschreibung der Abweichung vom idealen Verhalten verwendet [Böt92] (Gleichung 36).

$$\hat{C}(v) = \frac{C_{Int}}{1 + (j \cdot 2 \cdot \pi \cdot v \cdot \tau_{Int})^\alpha}$$

$$(Gl. 36) \quad \hat{C}(v) = C_{Int} \cdot \left[\frac{1 + (2 \cdot \pi \cdot v \cdot \tau_{Int})^\alpha \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right)}{1 + 2 \cdot (2 \cdot \pi \cdot v \cdot \tau_{Int})^\alpha \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) + (2 \cdot \pi \cdot v \cdot \tau_{Int})^{2 \cdot \alpha}} - j \cdot \frac{(2 \cdot \pi \cdot v \cdot \tau_{Int})^\alpha \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right)}{1 + 2 \cdot (2 \cdot \pi \cdot v \cdot \tau_{Int})^\alpha \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) + (2 \cdot \pi \cdot v \cdot \tau_{Int})^{2 \cdot \alpha}} \right]$$

Diese Gleichung beschreibt einen suppressierten Halbkreis in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität (Abbildung 18).

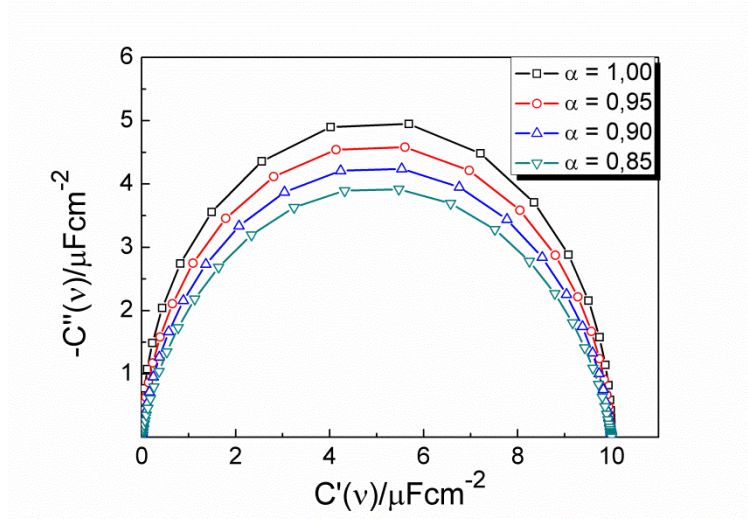


Abbildung 18: Zu erwartender Kurvenverlauf in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität bei einem System, welches ein nicht ideales Verhalten nach dem obiger Gleichung (Gleichung 36) zeigt. C_{Int} wurde hier auf einen Wert von $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ gesetzt, τ_{Int} auf 200 ms. [Entnommen aus „M. Drüschler, B. Huber, B. Roling „On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111)“, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 6802-6808“ mit Genehmigung durch die American Chemical Society, Copyright 2011]

Existieren neben der schnellen, rein elektrostatischen Aufladung der Phasengrenzschicht zusätzliche langsamere, kapazitive Prozesse, so lassen auch diese sich durch Erweiterung von Gleichung 36 analog auswerten (Gleichung 37):

$$(Gl. 37) \quad \hat{C}(v) = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta C_i}{1 + (j \cdot 2 \cdot \pi \cdot v \cdot \tau_i)^{\alpha_i}}$$

ΔC_i und τ_i stehen für die differentielle Kapazität sowie die charakteristische Zeitkonstante des Prozesses i .

ANWENDUNG DER AUSWERTEMETHODE AUF DAS SYSTEM [EMIM]FAP | Au(111). Das in den Grenzen -1,4 V und +1,0 V aufgenommene CV zeigt vier Stromdichtemaxima C_1 , C_2 , A_1 , A_2

(Abbildung 19), welche hier nicht weiter diskutiert werden sollen. Entscheidend ist, dass zwischen -0,5 V und +1,0 V im Wesentlichen kapazitive Ströme gemessen werden können, weshalb dieses Potentialfenster für die anschließenden EIS-Messungen ausgewählt wird.

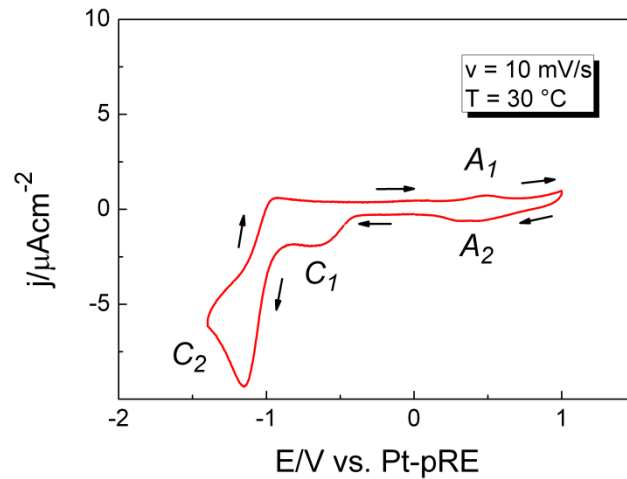
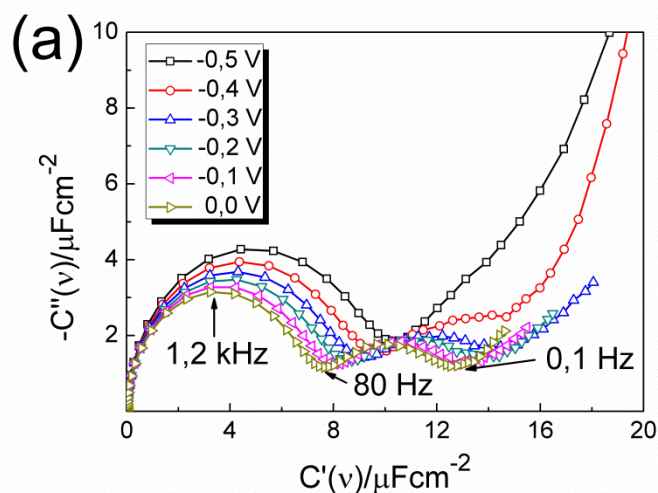


Abbildung 19: CV der IL [EMIm]FAP in den Grenzen -1,4 V und +1,0 V gegenüber einer Pt-pRE bei einer Temperatur von 30 °C, aufgenommen mit einer Scanrate von 10 mV/s. [Entnommen aus „M. Drüschler, B. Huber, B. Roling „On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111)“, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 6802-6808” mit Genehmigung durch die American Chemical Society, Copyright 2011]

Bei jedem Potential wurde das gesamte Impedanz-Spektrum aufgenommen. Als Startpotential wurde -0,5 V gewählt und das Potential wurde dann in 0,1 V-Schritten in anodische Richtung gefahren, ehe das Umkehrpotential +1,0 V erreicht wurde, ab welchem das Potential wieder schrittweise in Richtung -0,5 V geändert wurde. Die bei den Messungen erhaltenen Werte sind in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität in Abbildung 20 dargestellt.



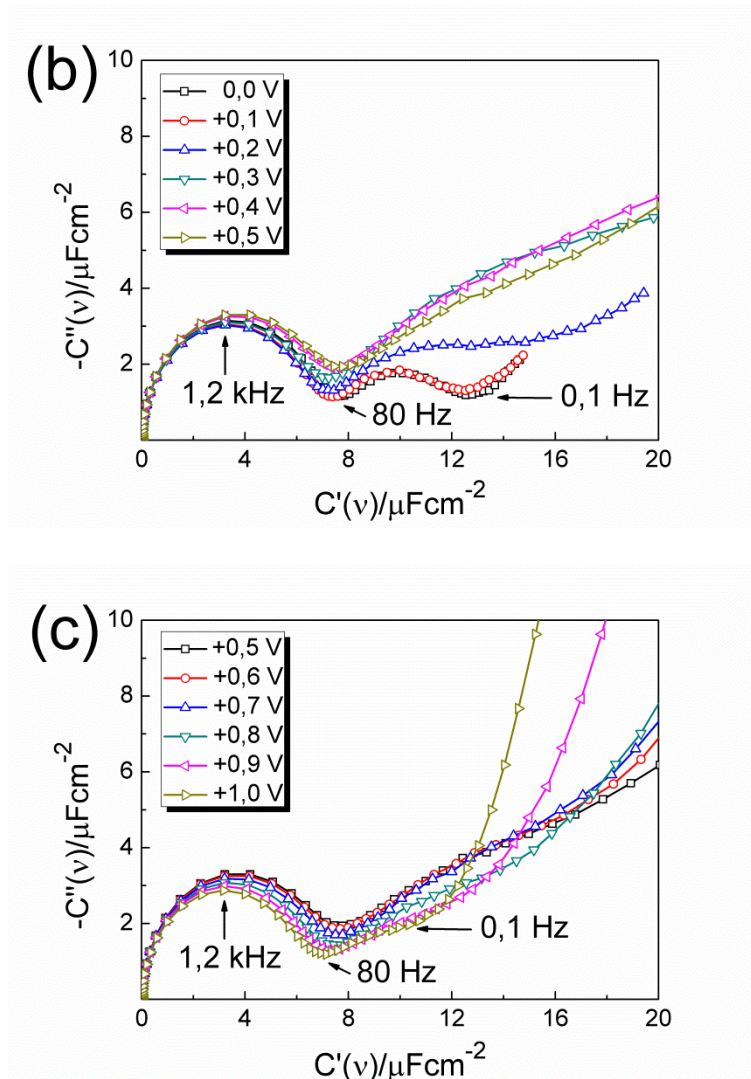


Abbildung 20: Komplexe Ebene der differentiellen Kapazität für WE-Potentiale von (a) -0,5 V bis 0 V, (b) 0 V bis +0,5 V und (c) +0,5 V bis +1,0 V gegenüber einer Pt-pRE. [Entnommen aus „M. Drüschler, B. Huber, B. Roling „On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111)“, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 6802-6808” mit Genehmigung durch die American Chemical Society, Copyright 2011]

Unabhängig vom gewählten WE-Potential spielen sich mehrere Prozesse in der Phasengrenzschicht ab. Der bei $\nu > 80$ Hz in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität beobachtbare, leicht unterdrückte Halbkreis ist auf die rein elektrostatische Aufladung der Phasengrenzschicht zurückzuführen: Gegenionen werden in der Nachbarschaft zur Elektrode akkumuliert, um die Elektrodenladung zu kompensieren. Bei WE-Potentialen zwischen -0,3 V und +0,1 V ist im Frequenzbereich von 80 Hz bis 0,1 Hz ein weiterer Halbkreis zu erkennen. Dieser wird für höhere kathodische beziehungsweise anodische Potentiale von einem sehr langsamen dritten Prozess überlagert, der bei Frequenzen $< 0,1$ Hz dominiert. Für negativere Potentiale als -0,4 V und positivere Potentiale als +0,8 V zeigt der sehr langsame Prozess nahezu faradaysches Verhalten, was daran zu erkennen ist, dass der Phasenwinkel sich in dem zugehörigen Frequenzbereich einem Wert von 0° anzunähern scheint (hier nicht abgebildet). Um quantitative Aussagen bezüglich der differentiellen Kapazitäten $\Delta C_1(E)$ und $\Delta C_2(E)$ des schnellen und mittelschnellen Prozesses treffen zu

können, werden die gemessenen Daten an Gleichung 37 angepasst. Die erhaltene Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazitäten ist in Abbildung 21 dargestellt.

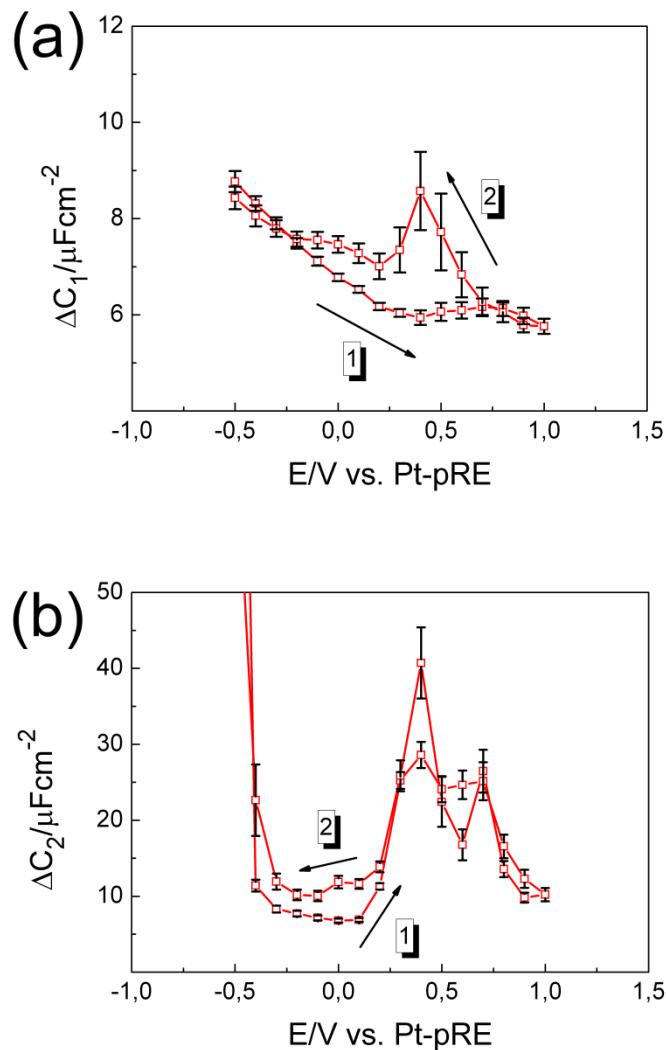


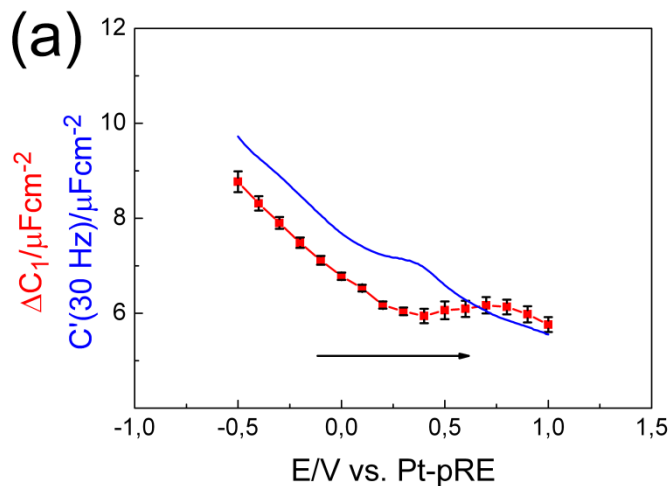
Abbildung 21: Auftragung von (a) ΔC_1 und (b) ΔC_2 gegen das WE-Potential gegenüber einer Pt-pRE. [Entnommen aus „M. Drüschler, B. Huber, B. Roling „On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111)“, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 6802-6808“ mit Genehmigung durch die American Chemical Society, Copyright 2011]

$\Delta C_1(E)$ zeigt eine deutliche Hysterese: Ausgehend von einem kathodischen Potential von -0,5 V wird bei +0,4 V ein lokales Minimum der differentiellen Kapazität durchlaufen, auf welches ein kleiner Buckel bei +0,6 V folgt. Wird die Scanrichtung umgekehrt, so wird bei +0,4 V ein Maximum und bei +0,2 V ein Minimum erreicht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die beobachtete Hysterese auf die Existenz der langsamen Prozesse zurückgeführt werden kann, welche die Struktur und Dynamik der Phasengrenzschicht auf langen Zeitskalen verändern. Ein Vergleich von $\Delta C_1(E)$ mit den Vorhersagen der in Abschnitt 1.2.1 vorgestellten Theorien für $C_{Kor}(\Delta\phi_{GC})$ beziehungsweise $C_{Int}(\Delta\phi_{GC})$ zeigt, dass (1) weder ein glocken- noch ein kamelbuckelartiger Kurvenverlauf vorliegt, (2) die erhaltenen Werte mit 6 – 8 $\mu F/cm^2$ im selben Bereich wie diejenigen von $C_{Int}(\Delta\phi_{GC})$ liegen und dass (3) im gewählten Potentialbereich der *lattice saturation* Effekt, also eine Abnahme der

differentiellen Kapazität mit der reziproken Wurzel des Elektrodenpotentials bei hohen Potentialen, nicht beobachtet werden kann.

ΔC_2 nimmt für negativere WE-Potentiale als -0,4 V sowie für WE-Potentiale von +0,4 V bis +0,8 V hohe Werte an. Der steile Anstieg von ΔC_2 im kathodischen Bereich könnte mit der Rekonstruktion der Au(111)-(1 x 1)-Oberfläche in Zusammenhang stehen, aus welcher die Au(111)-(22 x $\sqrt{3}$) resultiert. Entweder ist hier aufgrund der anderen elektronischen Eigenschaften der Au(111)-(22 x $\sqrt{3}$)-Struktur ein Ladungsfluss auf die Oberfläche notwendig, um das WE-Potential konstant zu halten, oder die einsetzende Rekonstruktion und die sich damit ausbildende neue Au-Struktur bedingen eine spezifische Adsorption der Kationen. Ein später von uns entwickelter und in dieser Veröffentlichung noch nicht vorgestellter Erklärungsansatz sieht einen Austausch zwischen Ionen in der innersten (= Co-Ionen) und der folgenden Schicht (= Gegenionen) als mögliche Ursache für einen langsameren kapazitiven Prozess an, falls für diesen Austausch eine Aktivierungsbarriere überwunden werden muss. Das breite Maximum von ΔC_2 im anodischen Bereich mit Werten von ca. 25 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ist wahrscheinlich auf eine starke Wechselwirkung der FAP⁻-Ionen mit den Au-Atomen der Oberfläche zurückzuführen, wobei ein partieller Elektronentransfer von den Anionen auf die Au-Atome nicht auszuschließen ist.

Schließlich werden die über EIS-Messungen und anschließende Anpassung der Messdaten an Gleichung 37 erhaltenen Werte für $\Delta C_1(E)$ noch mit denjenigen verglichen, welche über Einzelfrequenzmessungen (= AC-Voltammetrie) bei $\nu = 30 \text{ Hz}$ erhalten werden können (Abbildung 22).



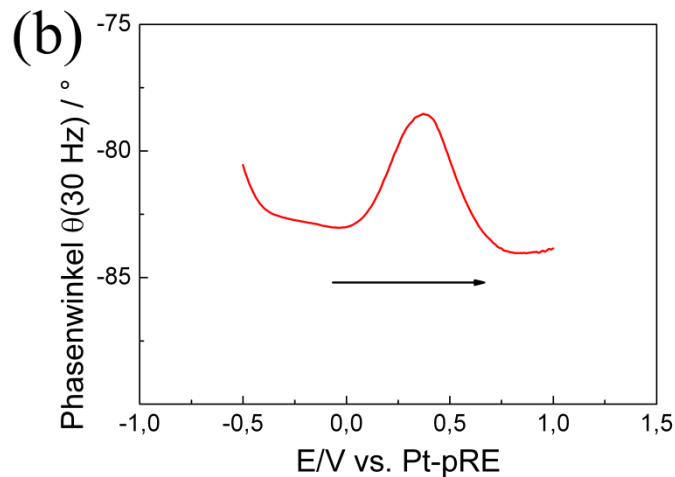


Abbildung 22: Auftragung von (a) ΔC_I und $C'(30 \text{ Hz})$ sowie von (b) θ gegen das WE-Potential gegenüber einer Pt-pRE. [Entnommen aus „M. Drüschler, B. Huber, B. Roling „On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111)“, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 6802-6808“ mit Genehmigung durch die American Chemical Society, Copyright 2011]

Die Frequenz wird dabei so gewählt, dass der Phasenwinkel θ einem Wert von -90° möglichst nahe kommt. Abbildung 22(a) zeigt, dass die Werte für ΔC_I und $C'(30 \text{ Hz})$ zwar ähnlich ausfallen, dass sich aber bezüglich der Potentialabhängigkeit deutliche Unterschiede erkennen lassen. Während $C'(30 \text{ Hz})$ bei einem WE-Potential von $+0,4 \text{ V}$ ein lokales Maximum aufweist, besitzt ΔC_I bei diesem Potential ein lokales Minimum, auf welches bei $+0,7 \text{ V}$ ein Maximum folgt. Abbildung 22(b) zeigt, dass der bei einer Frequenz von 30 Hz gemessene Phasenwinkel θ ebenfalls bei einem WE-Potential von $+0,4 \text{ V}$ ein Maximum zeigt und dass das System somit bei dieser Frequenz stärker vom kapazitiven Verhalten ($\theta_{\text{kap, ideal}} = -90^\circ$) abweicht. Dies steht in Zusammenhang mit der zunehmenden differentiellen Kapazität ΔC_2 in diesem Potentialbereich. Da bei Einzelfrequenzmessungen Beiträge beider Prozesse zur differentiellen Gesamtkapazität gemischt werden, sind die Ergebnisse solcher Experimente als kritisch anzusehen. EIS-Messungen über einen breiten Frequenzbereich und anschließende Separation der Beiträge der einzelnen Prozesse zur frequenzabhängigen Impedanz durch Anpassung der Daten an physikalisch sinnvolle Äquivalentschaltkreise oder entsprechende Fit-Funktionen sind grundsätzlich gegenüber AC-Voltammetrie-Messungen vorzuziehen. Als Begründung, weshalb viele Gruppen dennoch AC-Voltammetrie-Messungen zur Ermittlung der differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht Elektrode|IL durchgeführt haben, werden oft zwei Aspekte vorgebracht: (i) Einzelfrequenzmessungen sparen Zeit und ermöglichen einen hohen Probendurchsatz [z.B. Loc08, Loc10] und (ii) EIS-Messungen in einem breiten Frequenzbereich dauern sehr lange und geben dem System damit auch genügend Zeit, sich währenddessen zu verändern [Loc10]. Der zweite Aspekt muss auf jeden Fall bei breitbandigen EIS-Untersuchungen berücksichtigt werden.

Erklärung über den Beitrag zu der obigen Publikation

Die Vorbereitung und Durchführung der Messungen habe ich vorgenommen. Die erhaltenen Messdaten wurden ebenso von mir ausgewertet und interpretiert. Herr Huber hat mit mir

zusammen die Messzelle entwickelt und konstruiert und somit dazu beigetragen, dass die Untersuchungen überhaupt erst durchgeführt werden konnten. Herr Prof. Dr. Roling hat die Arbeit betreut und die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der differentiellen Kapazität aus EIS-Daten mit mir intensiv diskutiert.

In der soeben zusammengefassten Veröffentlichung werden verschiedene Methoden zur Ermittlung der differentiellen Kapazität aus EIS-Daten vorgestellt [Drü11a]. Die Anwendung eines in unserer Gruppe entwickelten Ansatzes, welcher eine Analyse der Daten in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität durch Anpassung an eine Cole-Cole-analoge Gleichung vornimmt, wird beispielhaft anhand einer Untersuchung des Systems [EMIm]FAP|Au(111) demonstriert. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass neben unserer Gruppe lediglich zwei weitere Forschergruppen die Darstellung der EIS-Daten in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität gewählt haben, um die differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht zu bestimmen [Silv08, Gna10, Gna11, Gna12, Paj11a, Paj11b]. Leider begehen Gnaum und Kolb in ihren Arbeiten einen schwerwiegenden Fehler, welcher dazu führt, dass in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität real existierende Halbkreise verzerrt und weitere künstlich erzeugte Halbkreise auftauchen können [z.B. Gna10]. Letztere werden von den Autoren weiteren kapazitiven Prozessen zugeordnet. In einem Kommentar vollziehen wir die Vorgehensweise dieser Autoren nach und arbeiten den auftretenden Fehler heraus [Drü11b]. Diese Arbeit wird im Folgenden vorgestellt.

Marcel Drüschler, Bernhard Roling „Commentary on ‘The interface between Au(111) and an ionic liquid’”, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 7243-7245.
(doi: 10.1016/j.electacta.2011.05.099)

Die komplexe differentielle Kapazität $\hat{C}(\nu)$ ergibt sich grundsätzlich über folgende Transformation aus der komplexen Impedanz $\hat{Z}(\nu)$ (Gleichung 38) [Bars05]:

$$(Gl. 38) \quad \hat{C}(\nu) = \left(j \cdot 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \hat{Z}(\nu) \right)^{-1}$$

Gnaum, Pajkossy und Kolb verwenden allerdings eine modifizierte Transformation, bei welcher der Volumenwiderstand R_{Bulk} von der komplexen Impedanz abgezogen wird, um die EIS-Daten um den Beitrag durch das Probenvolumen zu korrigieren (Gleichung 39) [Gna10].

$$(Gl. 39) \quad \hat{C}_{sub}(\nu) = \left(j \cdot 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \left(\hat{Z}(\nu) - R_{Bulk} \right) \right)^{-1}$$

Wir nehmen beide Transformationen ebenfalls bei EIS-Daten vor, welche wir für das System [EMIm]FAP|Au(111) bei einem WE-Potential von 0 V gegenüber einer Pt-pRE und einer Temperatur von 30 °C aufgenommen haben [Drü11a]. Die sich aus beiden Ansätzen ergebenden Resultate für die komplexe differentielle Kapazität werden in Abbildung 23 in der komplexen Ebene vergleichend gegenüber gestellt. Die korrekte Transformation nach Gleichung 38 führt zu zwei leicht unterdrückten Halbkreisen: Der erste Halbkreis im Frequenzbereich von 1 MHz bis 80 Hz wird durch die rein elektrostatisch bedingte Akkumulierung von Gegenionen in der Phasengrenzschicht bewirkt. Der Realteil der differentiellen Kapazität $C'(\nu)$ steigt hier ausgehend von dem Wert bei hohen Frequenzen, welcher im EIS-Experiment zumeist nicht durch die differentielle Kapazität des Volumens C_{Bulk} sondern durch eine kapazitive Einkopplung C_{pRE} der Referenzelektrode bestimmt wird

[Faf05], auf $C_{pRE} + \Delta C_1$ an. Da C_{pRE} ungefähr 3 Größenordnungen kleiner als ΔC_1 ausfällt, hat diese Kapazität keinen Einfluss auf die exakte Bestimmung von ΔC_1 . Der Prozess, welcher dem zweiten Halbkreis im Frequenzbereich von 80 Hz bis 0,1 Hz zugrunde liegt, ist noch nicht abschließend identifiziert worden [Drü11a]. Hier nimmt $C'(\nu)$ zusätzlich um ΔC_2 zu.

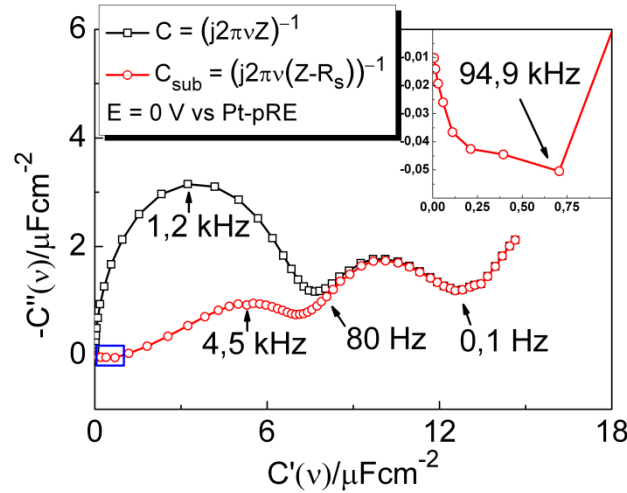


Abbildung 23: Auftragung der komplexen differentiellen Kapazitäten $\hat{C}(\nu)$ und $\hat{C}_{sub}(\nu)$ in der komplexen Ebene. [Nachdruck von *Electrochim. Acta*, 56, M. Drüschler, B. Roling, „Commentary on ‘The interface between Au(1 1 1) and an ionic liquid’”, 7243-7245, Copyright (2011), mit Genehmigung durch Elsevier]

Eine Durchführung der Transformation nach Gleichung 39 hat enorme Auswirkungen auf den Halbkreis für $\nu > 80$ Hz, während der weitere Verlauf für $\nu < 80$ Hz nahezu identisch ist. Bei hohen Frequenzen werden sogar negative Werte für $-C_{sub}''(\nu)$ erhalten (vergrößerter Bereich in Abbildung 23). Ein Blick auf den Ausdruck für $-C_{sub}''(\nu)$ hilft, dieses Verhalten zu verstehen (Gleichung 40).

$$(Gl. 40) \quad -C_{sub}''(\nu) = \frac{Z'(\nu) - R_{Bulk}}{2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \left[\left(Z'(\nu) - R_{Bulk} \right)^2 + \left(Z''(\nu) \right)^2 \right]}$$

Gleichung 40 zeigt, dass $-C_{sub}''(\nu)$ für $R_{Bulk} < Z'(\nu)$ positiv und für $R_{Bulk} > Z'(\nu)$ negativ ist. Im Gegensatz dazu ist $-C''(\nu)$ ($= -C_{sub}''(\nu)$ für $R_{Bulk} = 0$ in Gleichung 40) bei jeder Frequenz positiv. Es stellt sich nun die Frage, wann $R_{Bulk} > Z'(\nu)$ sein kann. Die Antwort liefert eine doppellogarithmische Auftragung der gemessenen Werte für $Z'(\nu)$ sowie $C'(\nu)$ gegen ν (sogenannter Bode-Plot, Abbildung 24). Für $\nu > 95$ kHz ist $R_{Bulk} > Z'(\nu)$ und gleichzeitig wird $C'(\nu)$ in diesem Frequenzbereich von C_{pRE} bestimmt, wobei C_{pRE} und R_{Bulk} parallel zueinander liegen. Diese parallel zu R_{Bulk} existierende Kapazität führt zu folgendem Verhalten von $Z'(\nu)$ bei hohen Frequenzen (Gleichung 41)

$$(Gl. 41) \quad Z'_{R_{Bulk} | C_{pRE}}(\nu) \approx Z'(\nu > 95 \text{ kHz}) = \frac{R_{Bulk}}{1 + \left(2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \tau_{hf} \right)^2}$$

mit der Zeitkonstante $\tau_{hf} = R_{Bulk} \cdot C_{pRE}$. Damit ist auch $\lim_{\nu \rightarrow \infty} Z'(\nu) = \lim_{\nu \rightarrow \infty} Z'_{R_{Bulk} | C_{pRE}}(\nu) = 0$ und nicht $\lim_{\nu \rightarrow \infty} Z'(\nu) = R_{Bulk}$, wie es Gnahn, Pajkossy und Kolb bei ihrem Ansatz voraussetzen [Gna10]. Da $Z'(\nu)$ für $95 \text{ kHz} > \nu > 80 \text{ Hz}$ generell nicht viel größer als R_{Bulk} ausfällt (Abbildung 24(b)), wird der komplette erste Halbkreis verzerrt (Abbildung 23).

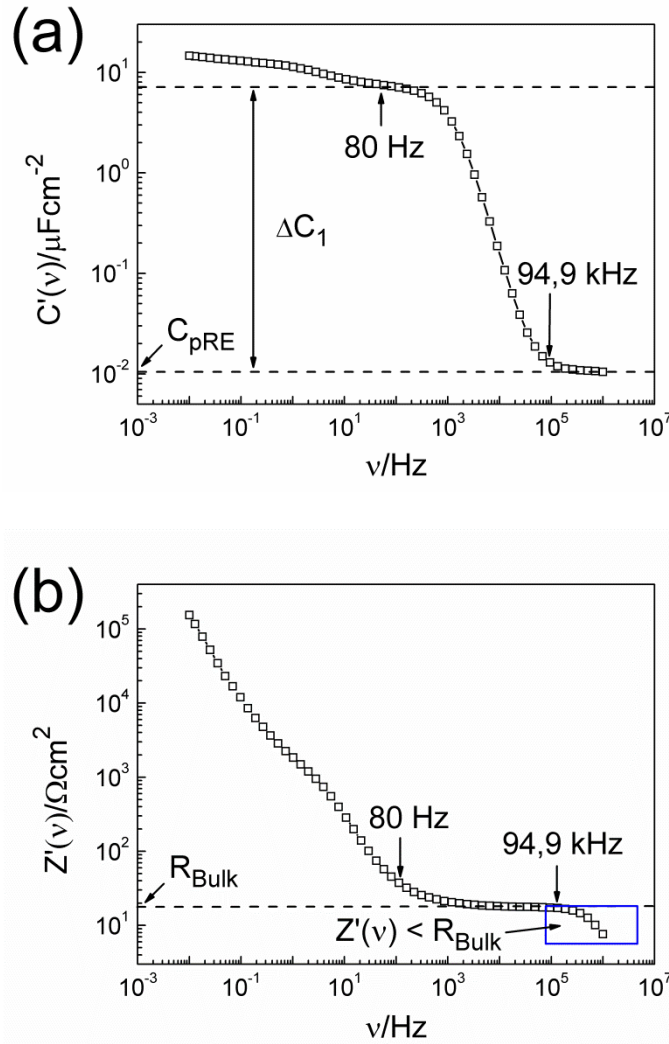


Abbildung 24: Bode-Plot von (a) $C'(\nu)$ und (b) $Z'(\nu)$ für das System [EMIm]FAP | Au(111) bei einem WE-Potential von 0 V gegenüber einer Pt-pRE und einer Temperatur von 30 °C. [Nachdruck von *Electrochim. Acta*, 56, M. Drüschler, B. Roling, „Commentary on ‘The interface between Au(111) and an ionic liquid’”, 7243-7245, Copyright (2011), mit Genehmigung durch Elsevier]

Gnahn, Pajkossy und Kolb interpretieren den durch ihre Transformation zustande kommenden zusätzlichen Schnittpunkt mit der $C'(\nu)$ -Achse als eine differentielle Phasengrenzschichtkapazität bei hohen Frequenzen. Wir können durch Anwendung der von den Autoren verwendeten Methode auf unsere Messdaten jedoch eindeutig zeigen, dass diese Kapazität als Artefakt anzusehen ist.

Es kann zudem gezeigt werden, dass unsere Argumentation nicht nur für die von uns vorgestellten Messdaten Gültigkeit besitzt, sondern dass sie auch für den Fall eines idealen

Verhaltens der Phasengrenzschicht gilt, welches mit dem Schaltkreis aus Abbildung 13 beschrieben werden kann. $\hat{C}(\nu)$ lässt sich für einen solchen Schaltkreis bestehend aus einem $R_{Bulk}C_{Bulk}$ -Glied, welches seriell zu C_{Int} geschaltet ist, folgendermaßen berechnen (Gleichung 42):

$$(Gl. 42) \quad \hat{C}(\nu) = C_{Int} \cdot \left[\frac{1 + (2 \cdot \pi \cdot \nu)^2 \cdot \tau_{Bulk} \cdot (\tau_{Int} + \tau_{Bulk})}{1 + (2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot (\tau_{Int} + \tau_{Bulk}))^2} - i \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \tau_{Int}}{1 + (2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot (\tau_{Int} + \tau_{Bulk}))^2} \right]$$

Dabei ist $\tau_C = R_{Bulk} \cdot C_{Int}$ und $\tau_{Bulk} = R_{Bulk} \cdot C_{Bulk}$. Wird dagegen die Transformation von Gnahn, Pajkossy und Kolb vorgenommen, resultiert folgender Ausdruck für $\hat{C}_{sub}(\nu)$ (Gleichung 43):

$$(Gl. 43) \quad \hat{C}_{sub}(\nu) = C_{Int} \cdot \left[\frac{1 + (2 \cdot \pi \cdot \nu)^2 \cdot \tau_{Bulk} \cdot (\tau_{Int} + \tau_{Bulk})}{\left(1 + (2 \cdot \pi \cdot \nu)^2 \cdot \tau_{Int} \cdot \tau_{Bulk}\right)^2 + (2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \tau_{Bulk})^2} + i \cdot \frac{(2 \cdot \pi \cdot \nu)^3 \cdot \tau_{Int} \cdot \tau_{Bulk}^2}{\left(1 + (2 \cdot \pi \cdot \nu)^2 \cdot \tau_{Int} \cdot \tau_{Bulk}\right)^2 + (2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \tau_{Bulk})^2} \right]$$

Ein kurzer Blick auf beide Ausdrücke verrät bereits, dass $-C''(\nu)$ und $-C_{sub}''(\nu)$ im gesamten Frequenzbereich ein entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen. Dies lässt sich damit erklären, dass gemäß Gleichung 41 $R_{Bulk} \geq Z'(\nu)$ bei jeder Frequenz gelten muss, da $C_{Bulk} \neq 0$. Abbildung 25 veranschaulicht dies in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität. Dabei werden folgende Werte verwendet: $C_{Bulk} = 10$ pF, $R_{Bulk} = 100$ Ω und $C_{Int} = 10$ μ F.

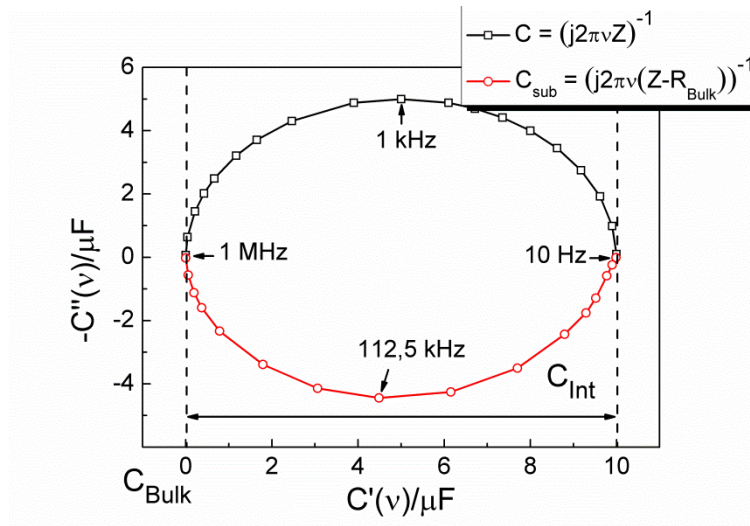


Abbildung 25: Auftragung von (a) $\hat{C}(\nu)$ und (b) $\hat{C}_{sub}(\nu)$ für den Schaltkreis aus Abbildung 13 in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität. $C_{Bulk} = 10$ pF, $R_{Bulk} = 100$ Ω , $C_{Int} = 10$ μ F. [Nachdruck von *Electrochim. Acta*, 56, M. Drüschler, B. Roling, „Commentary on ‘The interface between Au(1 1 1) and an ionic liquid’”, 7243-7245, Copyright (2011), mit Genehmigung durch Elsevier]

Obwohl unsere Argumentation eindeutig gezeigt hat, dass die Berechnung der komplexen differentiellen Kapazität aus der komplexen Impedanz nach Gleichung 39 fehlerbehaftet ist und zu Fehlinterpretationen führen kann, sind in der Folge weitere Veröffentlichungen der Gruppe und Gnahm und Pajkossy erschienen, in welchen die gleiche Transformation durchgeführt wird [Gna11, Gna12, Paj11a, Paj11b]. Auch in seiner Antwort auf unseren Kommentar ignoriert Pajkossy die eindeutigen Belege für die Fehlerhaftigkeit von Gleichung 39, vermutlich auch deswegen, weil er diese Vorgehensweise in zahlreichen Veröffentlichung in den letzten 20 Jahren verwendet hat [Paj11c].

Erklärung über den Beitrag zu der obigen Publikation

Die Vorbereitung und Durchführung der EIS-Messungen, deren Daten der Diskussion der von Gnahm et al. angewendeten Methode zugrunde liegen, habe ich vorgenommen. Herr Prof. Dr. Roling hat die Arbeit betreut und die beiden Ansätze zur Berechnung der komplexen Kapazität aus der komplexen Impedanz eingehend mit mir diskutiert.

3.2 EIN MODELLSYSTEM: POTENTIAL- UND TEMPERATURABHÄNGIGE DYNAMIK SOWIE STRUKTUR DER PHASENGRENZFLÄCHE ZWISCHEN [PYR_{1,4}]FAP UND Au(111)

In Kapitel 3.1 werden Methoden zur Bestimmung der differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht aus EIS-Daten vorgestellt. Untersuchungen des Systems [EMIm]FAP|Au(111) zeigen, dass mehrere kapazitive Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten in der Phasengrenzschicht ablaufen können. Um nicht nur die differentielle Kapazität sowie die Zeitkonstante dieser Prozesse zu bestimmen, sondern um die Prozesse auch genau zu identifizieren, ist eine Kombination von EIS-Messungen mit anderen Untersuchungsmethoden notwendig. In Kooperation mit unseren Partnern aus Newcastle, Australien (Gruppe um Dr. Atkin) und Clausthal-Zellerfeld (Gruppe um Prof. Dr. Endres) haben wir detaillierte Untersuchungen an dem (Modell-)System [Pyr_{1,4}]FAP|Au(111) mit EIS, *in-situ* STM (TU Clausthal) und *in-situ* AFM (University of Newcastle) durchgeführt. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Studie, welche in drei Veröffentlichungen eingeflossen sind, vorgestellt.

Rob Atkin, Natalia Borisenko, Marcel Drüschler, Sherif Zein El Abedin, Frank Endres, Robert Hayes, Benedikt Huber, Bernhard Roling, „An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6849-6857.
(doi: 10.1039/C0CP02846K)

In dieser ersten Veröffentlichung berichten wir über unsere Erkenntnisse zur Struktur und der Dynamik der Phasengrenzschicht [Pyr_{1,4}]FAP|Au(111) bei negativen Potentialen gegenüber einer Pt-pRE. An dieser Stelle werden nur die Vorbereitung und Durchführung der EIS-Messungen sowie die erhaltenen Ergebnisse ausführlich diskutiert. Die experimentelle Vorgehensweise bei den *in-situ* STM und *in-situ* AFM Messungen kann dem entsprechenden Manuskript entnommen werden [Atk11].

EXPERIMENTALTEIL. [Pyr_{1,4}]FAP wurde als Kundensynthese von Merck KGaA in hochreiner Form bezogen. Aus dem Spezifikationsdatenblatt des Herstellers geht hervor, dass alle nachweisbaren Verunreinigungen in einer Konzentration kleiner 10 ppm vorliegen. Zusätzlich wurde die IL mit CV, XPS und *in-situ* STM auf ihre Reinheit hin überprüft. Um den Gehalt an H₂O auf ein Minimum zu reduzieren, wurde die IL von unseren Partnern an der TU Clausthal bei vermindertem Druck (10⁻³ mbar) und erhöhter Temperatur (100 °C) über mehrere Stunden getrocknet und bei uns in versiegelten Behältern in einer N₂-Handschuhbox (MBRAUN GmbH, Modell „LABstar“, Gehalt an O₂ und H₂O < 1 ppm) aufbewahrt. Der eingesetzte Messaufbau, die entsprechenden Vorbereitungen sowie die Messmethodik werden bereits in Kapitel 3.1 erläutert [Drü11a].

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN: DIE STRUKTUR UND DYNAMIK DER GRENZSCHICHT
 $[\text{PYR}_{1,4}]\text{FAP} \mid \text{Au}(111)$ BEI NEGATIVEN POTENTIALEN GEGENÜBER EINER PT-QRE.

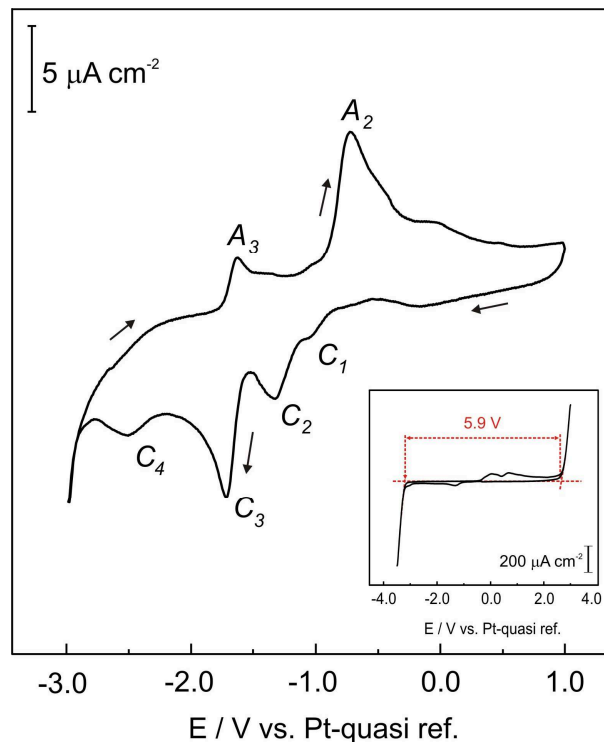


Abbildung 26: CV der IL $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}$ in den Grenzen -3 V bis +1 V gegenüber einer Pt-pRE, aufgenommen (an der TU Clausthal durch Dr. Borisenko) mit einer Scanrate von 10 mV/s bei 25 °C. Ebenso ist das CV der gleichen IL in den Grenzen -3,8 V bis +3 V abgebildet, aus welchem ein elektrochemisches Fenster von ca. 5,9 V abgeschätzt werden kann. [Atk11] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergeellschaften.

Das bei einer Scanrate von 10 mV/s und einer Temperatur von 25 °C aufgenommene CV zeigt im Bereich -3 V bis +1 V gegenüber einer Pt-pRE vier kathodische (C_1 bis C_4) und zwei anodische Peaks (A_2 und A_3), wobei C_2 und A_2 sowie C_3 und A_3 miteinander korrelieren (Abbildung 26). Im Potentialbereich um C_1 und C_2 kann mittels *in-situ* STM die Herringbone-Rekonstruktion abgebildet werden (siehe unten), welche im Bereich von C_3 wieder zu verschwinden scheint. Der zusätzlich auftretende Peak C_4 wird als eine partielle Reduktion des Kations interpretiert.

Eine Analyse der im Potentialbereich von -0,2 V bis -2,0 V gegenüber einer Pt pRE aufgenommenen EIS-Daten in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität zeigt bei allen Potentialen einen leicht suppressierten Halbkreis für den Frequenzbereich $1 \text{ MHz} \geq \nu \geq 30 \text{ Hz}$ (Abbildung 27 a) und 27 b)). Dieser ist auf die elektrostatisch bedingte Aufladung der Phasengrenzschicht in Folge der Aufladung der Elektrode zurückzuführen. Für $\nu < 30 \text{ Hz}$ ist in den Potentialbereichen von -0,2 V bis -0,8 V und von -1,1 V bis -2,0 V ein zusätzlicher, langsamerer Prozess zu beobachten, der sich in einem erneuten Anstieg von $-C''(\nu)$ und $C'(\nu)$ bemerkbar macht. Für WE-Potentiale negativer als -0,5 V nimmt der Einfluss dieses Prozesses zu und zeigt beinahe faradaysches Verhalten. Dies manifestiert sich in einem sehr viel stärkerem Anstieg von $-C''(\nu)$ (Energiedissipation) gegenüber demjenigen

von $C'(\nu)$ (Energiespeicherung) und einem gegen null strebenden Phasenwinkel. Die elektrochemische Natur dieses Prozesses ist bisher nicht aufgeklärt worden.

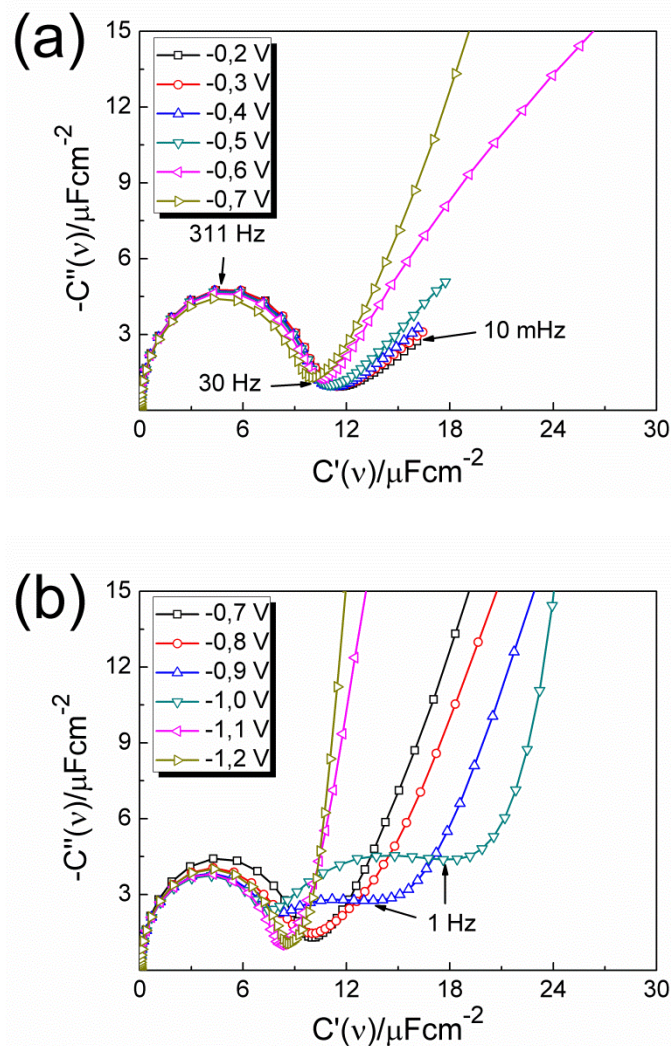


Abbildung 27: Komplexe Ebene der differentiellen Kapazität für das System $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ im Potentialbereich von (a) -0,2 V bis -0,7 V und (b) -0,7 V bis -1,2 V gegenüber einer Pt-pRE. Dabei wird die jeweilige Messung für Frequenzen von 1 MHz bis 10 mHz bei einer Amplitude von $U_{AC}(rms) = 10$ mV durchgeführt. [Atk11] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergeellschaften.

Bemerkenswert ist das Auftreten eines weiteren, kapazitiven Prozesses für $30 \text{ Hz} \geq \nu \geq 1 \text{ Hz}$ in einem Potentialbereich von -0,84 V bis -1,04 V (Abbildung 27 b)), welcher den bereits erwähnten langsameren faradayschen Prozess überlagert. Der faradaysche Prozess sorgt hier für einen Anstieg von $-C''(\nu)$ und $C'(\nu)$ für $\nu \leq 1 \text{ Hz}$. Genau innerhalb dieses Potentialbereiches kann die Herringbone-Rekonstruktion mit *in-situ* STM Messungen abgebildet werden. Dies deutet darauf hin, dass zwischen beiden Beobachtungen ein Zusammenhang bestehen muss. Prinzipiell kann dieser direkter oder indirekter Natur sein. Die elektronischen Eigenschaften der rekonstruierten Oberfläche weichen von denjenigen der nicht rekonstruierten ab, weshalb Ladung zur Elektrode fließen muss, um das Potential konstant zu halten. Zudem haben die *in-situ* AFM Messungen gezeigt, dass das Kation eine starke Wechselwirkung mit der Au-Oberfläche eingeht. Eine Rekonstruktion der Oberfläche

und damit eine Veränderung der Templateigenschaft für die Ausbildung einer Adsorbatschicht könnten dazu führen, dass diese Wechselwirkung entweder geschwächt oder verstärkt wird. In jedem Fall kann es aber zu einer Umorientierung der Ionen innerhalb der innersten Schicht oder zu einer „Phasenumwandlung“ der Grenzschicht auf IL-Seite kommen [Su09], was ebenfalls einen Ladungsfluss zur Folge hätte.

Um die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität beider Prozesse zu ermitteln, werden die gemessenen Daten an Gleichung 37 angepasst. Die Resultate für ΔC_1 und ΔC_2 sind in Abbildung 28 dargestellt.

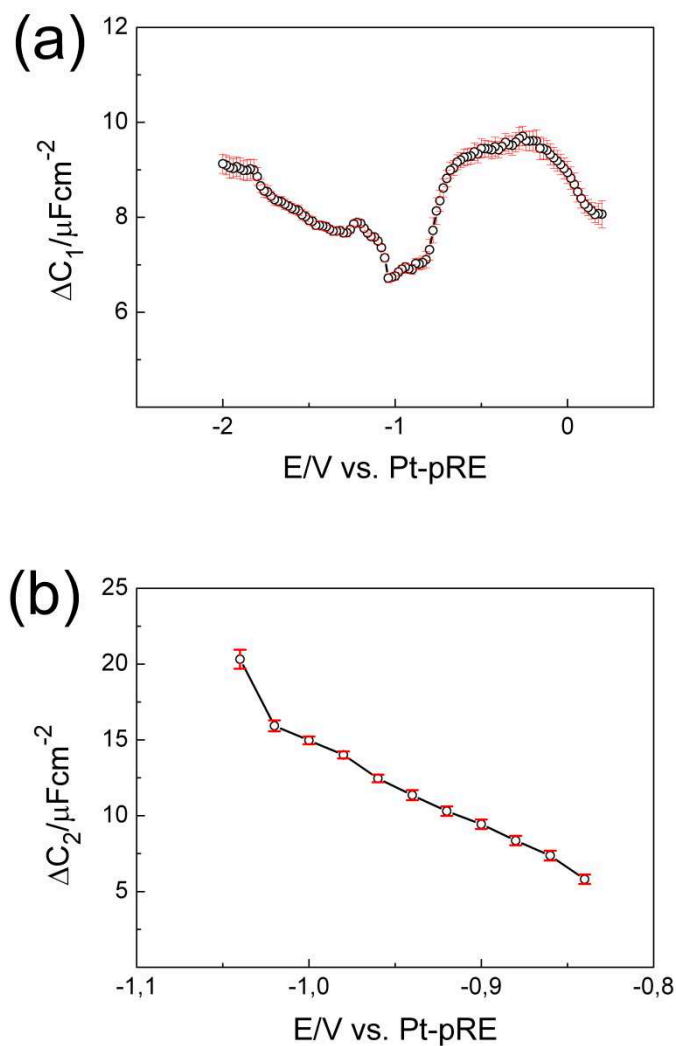


Abbildung 28: Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazitäten (a) ΔC_1 und (b) ΔC_2 der Phasengrenzschicht $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ bei einer Temperatur von 30 °C. [Atk11] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergesellschaften.

$\Delta C_1(E)$ nimmt Werte zwischen 6 μFcm^{-2} und 8 μFcm^{-2} ein und zeigt ein breites Maximum bei WE-Potentialen von -0,2 V bis -0,4 V. Interessanterweise erfolgt nach Durchlaufen eines Minimums bei 1,0 V ein erneutes Ansteigen von $\Delta C_1(E)$. Damit ist der von Kornyshev postulierte *lattice saturation* Effekt im gewählten Potentialbereich nicht zu beobachten

[Kor07]. $\Delta C_2(E)$ steigt ausgehend von einem Wert von $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bei $-0,84 \text{ V}$ deutlich auf etwa $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bei $-1,04 \text{ V}$ an.

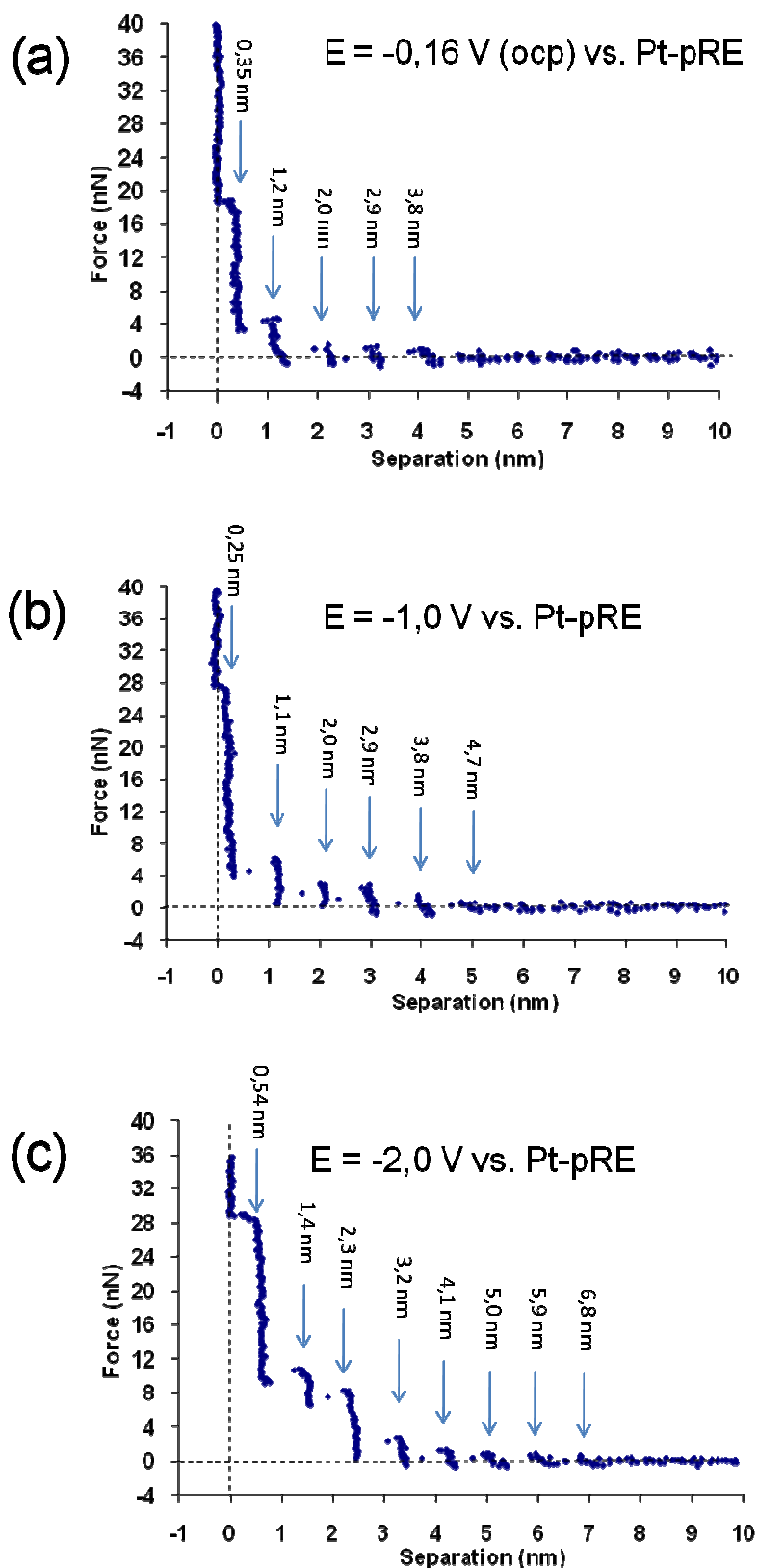


Abbildung 29: Typische Kraft-Abstands-Kurven für eine AFM-Spitze, die in der IL $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}$ einer $\text{Au}(111)$ -Oberfläche bei einem Potential von (a) $-0,16 \text{ V (ocp)}$, (b) $-1,0 \text{ V}$ und (c) $-2,0 \text{ V}$ gegenüber einer Pt pRE angenähert wird. [Atk11] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergesellschaften.

Die mittels *in-situ* AFM aufgenommenen potentialabhängigen Kraft-Abstands-Kurven deuten darauf hin, dass sich die Phasengrenzschicht aus mehreren Schichten zusammensetzt (Abbildung 29). Am ocp (= -0,16 V gegenüber der eingesetzten Pt-pRE) trifft die Spitze auf eine erste Schicht in einem Abstand von etwa 4 nm von der Au(111)-Oberfläche (Abbildung 29(a)). Die Kraft steigt auf einen Wert von 1,1 nN an, ehe die Schicht durchbrochen wird, die Spitze um 0,9 nm springt und auf eine weitere Schicht in einem Abstand von 3,1 nm von der Oberfläche trifft. Insgesamt werden vier Schichten und damit vier Sprünge um 0,9 nm verzeichnet, wobei von Schicht zu Schicht die Kraft, die zum Durchstoßen benötigt wird, deutlich ansteigt. Die Schichtdicke stimmt sehr gut mit dem Durchmesser eines $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}$ -Ionenpaars überein, der sich aus der Dichte der IL abschätzen lässt. Die innerste detektierbare Schicht weist dagegen nur eine Dicke von 0,35 nm auf. Dies deutet entweder darauf hin, dass die relative Anzahldichte der Anionen und Kationen in der innersten Schicht sich deutlich von derjenigen in den äußeren Schichten und im Volumen unterscheidet, oder dass hier eine andere räumliche Orientierung der Ionen vorliegt. Da Berechnungen für das $[\text{Pyr}_{1,4}]^+$ -Ion eine Länge von $(0,37 \pm 0,2)$ nm entlang der kürzeren Achse ausweisen und das FAP⁻-Ion deutlich größer ist, schien es sehr wahrscheinlich, von einer erhöhten Anzahldichte an Kationen in der innersten Schicht auszugehen, oder dass das Anion innerhalb der innersten Schicht in einer stark komprimierten Orientierung vorliegt. Das WE-Potential wird nun in kathodische Richtung erhöht. Die entsprechenden Kraft-Abstands-Kurven zeigen folgende Veränderungen (Abbildung 29): (i) Die Anzahl detektierbarer Schicht nimmt von fünf am ocp auf sechs bei -1,0 V und acht bei -2,0 V zu. (ii) Die für das Durchstoßen der Schichten benötigte Kraft steigt deutlich an. Am ocp wird für die innerste Schicht beispielsweise eine Kraft von 18 nN gemessen, bei -1,0 V bereits eine Kraft von 28 nN und bei -2,0 V schließlich lässt sich die innerste Schicht scheinbar gar nicht mehr durchstoßen. Hier wird eine Schicht beobachtet, deren Dicke (0,55 nm) mit dem berechneten Durchmesser eines Anions $(0,57 \pm 0,2 \text{ nm})$ gut übereinstimmt. (iii) Die Dicke der innersten Schicht nimmt bei Einstellung eines WE-Potentials von -1,0 V im Vergleich zum ocp signifikant ab. Dies kann als eine räumliche Umorientierung der Kationen in dieser Schicht interpretiert werden, welche sich anscheinend mit negativer Aufladung der Elektrode zunehmend parallel ausrichten. Das Vorhandensein eines elektrischen Feldes induziert somit eine Schichtstruktur innerhalb der Phasengrenzschicht und eine Zunahme der Feldstärke unterstützt diesen Effekt.

In-situ STM-Untersuchungen der Phasengrenzschicht $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ bei negativen WE-Potentialen gegenüber der Pt-pRE ermöglichen einen Einblick in die potentialinduzierte Oberflächenrekonstruktion (Abbildung 30).

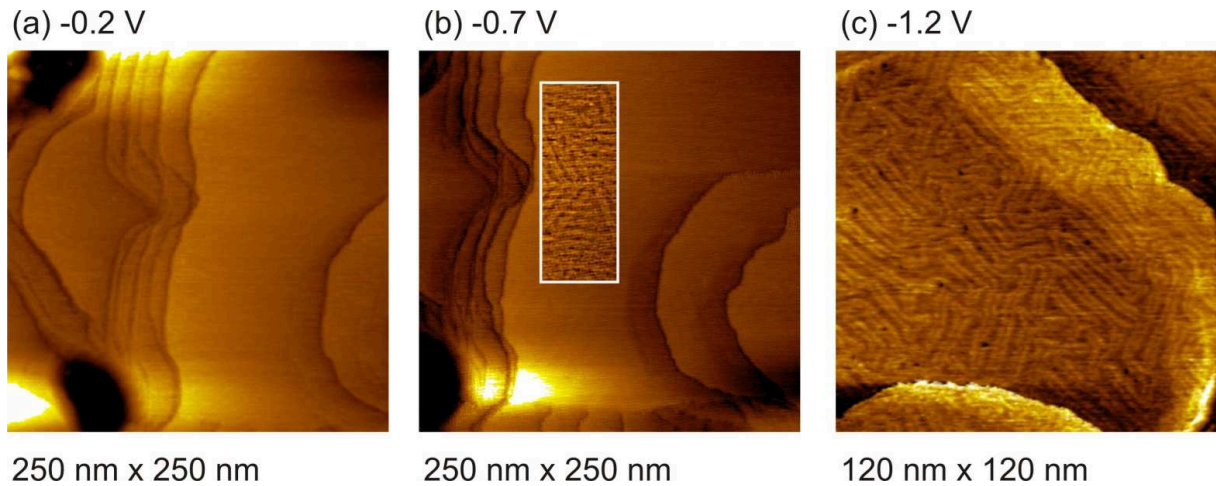


Abbildung 30: *In-situ* STM-Aufnahmen der Au(111)-Oberfläche in der IL [Pyr_{1,4}]FAP bei verschiedenen WE-Potentialen. [Atk11] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergeellschaften.

Am ocp zeichnet sich die Au(111)-Oberfläche durch flache, sehr breite Terrassen aus, die über 250 pm hohe Stufen voneinander getrennt sind. Zwischen WE-Potentialen von -0,5 V und -0,7 V sind in einzelnen Domänen bereits Herringbone-Muster zu erkennen, was auf das Einsetzen der Oberflächenrekonstruktion hindeutet. Bei einem WE-Potential von -1,2 V zeigt die gesamte Au(111)-Oberfläche das charakteristische Herringbone-Motiv der rekonstruierten Au(111)-(22 x $\sqrt{3}$)-Oberfläche, deren Einheitszelle 23 Au-Atome enthält. Die Oberflächenenergie wird hierbei durch die Ausbildung einer alternierenden Abfolge von hcp- und fcc-Stapelfolgen reduziert (Abbildung 31). Die fcc-Packung ist dabei energetisch günstiger, weshalb die fcc-Domänen breiter ausfallen als die hcp-Domänen.

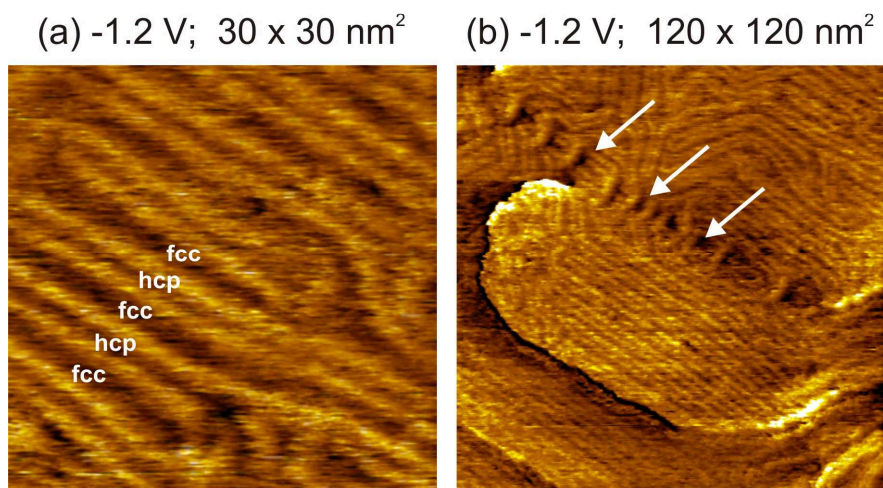


Abbildung 31: *In-situ* STM-Aufnahme der rekonstruierten Au(111)-(22 x $\sqrt{3}$)-Oberfläche bei einem WE-Potential von -1,2 V gegenüber einer Pt-pRE. [Atk11] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergeellschaften.

Neben der zig-zag-förmigen Herringbone-Überstruktur sind weitere typische Strukturmerkmale wie U-förmige Verbindungen zweier Stapel, ellbogenartige Motive (Abbildung 31(a)) oder Schleifen (Abbildung 31(b)) sichtbar. Unsere Beobachtungen decken sich mit denjenigen, welche bei *in-situ* STM-Untersuchungen an einer im UHV präparierten rekonstruierten Oberfläche gemacht wurden [Bar90]. Interessanterweise verschwindet die

Herringbone-Überstruktur scheinbar, wenn das WE-Potential auf -2,0 V gesetzt wurde. In dem Bereich sehr negativer Potentiale kann die ursprüngliche Au(111)-Struktur mit ausgedehnten, flachen Terrassen abgebildet werden (Abbildung 32). Eine Interpretation wird in dieser Veröffentlichung nicht vorgenommen. Folgende Erklärungsansätze könnten im Nachhinein allerdings angeführt werden: (i) Die Rekonstruktion der Oberfläche wird bei sehr negativen Elektrodenpotentialen aufgehoben. Dies ist sehr unwahrscheinlich, da die Rekonstruktion überhaupt erst potentialinduziert zustande kommt. (ii) Innerhalb der innersten Schicht scheint es zu einer starken Wechselwirkung zwischen den Kationen und den Au-Atomen der Oberfläche zu kommen. Diese richten sich mit zunehmend negativer Aufladung der Oberfläche parallel aus. Im Bereich von -2,0 V könnte eine partielle Reduktion der $[\text{Pyr}_{1,4}]^+$ -Ionen eintreten, welche mit den Stromstärkepeaks C_3 (Phasenumwandlung in der innersten Kationenschicht, Parallelausrichtung) und C_4 (partielle Reduktion der Kationen) im CV (Abbildung 26) korrelieren. Dies könnte zu einer fest anhaftenden Adsorbatschicht, ähnlich einer Passivschicht, führen, welche eine Abbildung der Herringbone-Rekonstruktion, die durch diese verdeckt wird, verhindert.

-2.0 V; 180 x 180 nm²

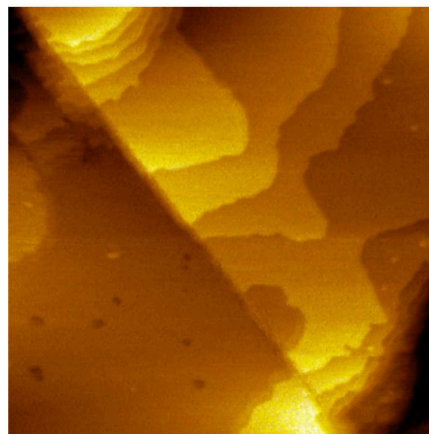


Abbildung 32: *In-situ* STM-Abbildung der Au(111)-Oberfläche in der IL $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}$ bei einem WE-Potential von -2,0 V. [Atk11] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergesellschaften.

Erklärung über den Beitrag zu der obigen Publikation

Die Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der EIS-Messungen habe ich vorgenommen. Herr Prof. Dr. Roling hat die Arbeit betreut und die Ergebnisse eingehend mit mir diskutiert. Herr Huber hat maßgeblich zur Entwicklung des verwendeten Messaufbaus beigetragen. Herr Hayes und Herr Dr. Atkin haben die potentialabhängigen *in-situ* AFM Messungen durchgeführt und die Ergebnisse dieser Studien in die Veröffentlichung einfließen lassen. Frau Dr. Borisenko, Herr Dr. El Abedin und Herr Prof. Dr. Endres haben die *in-situ* STM Aufnahmen erstellt, die CV-Messungen durchgeführt und die entsprechenden Resultate in die Publikation eingebracht.

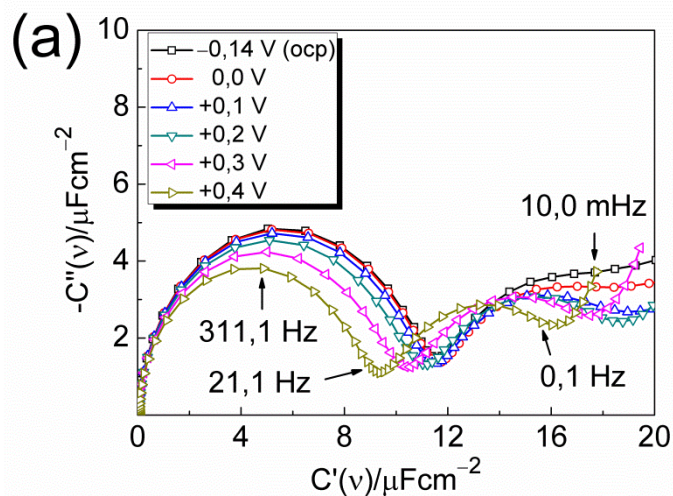
Bernhard Roling, Marcel Drüschler, Benedikt Huber, „Slow and fast capacitive process taking place at the ionic liquid/electrode interface”, *Faraday Discuss.*, 2012, **154**, 303-311.
(doi: 10.1039.C1FD00088H)

In dieser Veröffentlichung werden die Ergebnisse unserer EIS-Messungen an dem System $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ bei positiven WE-Potentialen gegenüber einer Pt-pRE vorgestellt [Rol12b].

EXPERIMENTALTEIL. Die Spezifikationen der verwendeten IL $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}$, die Präparation der Elektroden, sowie Details zur Methode und Durchführung der Messungen werden bereits detailliert in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellt [Atk11, Drül1a].

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN: DIE STRUKTUR UND DYNAMIK DER GRENZSCHICHT $[\text{PYR}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ BEI POSITIVEN POTENTIALEN GEGENÜBER EINER PT-QRE.

Die Ergebnisse der potentialabhängigen EIS-Messungen werden in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität analysiert (Abbildung 33). Wie bei der vorangehenden Studie [Atk11] sind wiederum drei auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufende Prozesse zu erkennen: (i) Für Frequenzen ν von 1 MHz bis ca. 20 Hz deutet ein leicht unterdrückter Halbkreis auf die Existenz eines schnellen, kapazitiven Prozesses hin. Die zugehörige Zeitkonstante τ_c liegt im Bereich von 0,5 ms und wird durch den Volumenwiderstand R_{Bulk} bestimmt. Dieser Prozess sollte all die Ladungsumverteilungen in der Phasengrenzschicht einschließen, die über den Ionentransport durch das Volumen hinaus keine zusätzliche Aktivierungsbarriere aufweisen. (ii) In einem Frequenzbereich von 20 Hz bis 0,1 Hz ist ein weiterer, deutlich unterdrückter Halbkreis zu erkennen. Die Zeitkonstante des zugehörigen, kapazitiven Prozesses liegt im Bereich von Sekunden, was auf eine zusätzliche Aktivierungsbarriere hindeutet. (iii) Ab einer Frequenz ν von 0,1 Hz wird ein weiterer Prozess beobachtet, der im Langzeitlimites faradaysches Verhalten zeigt.



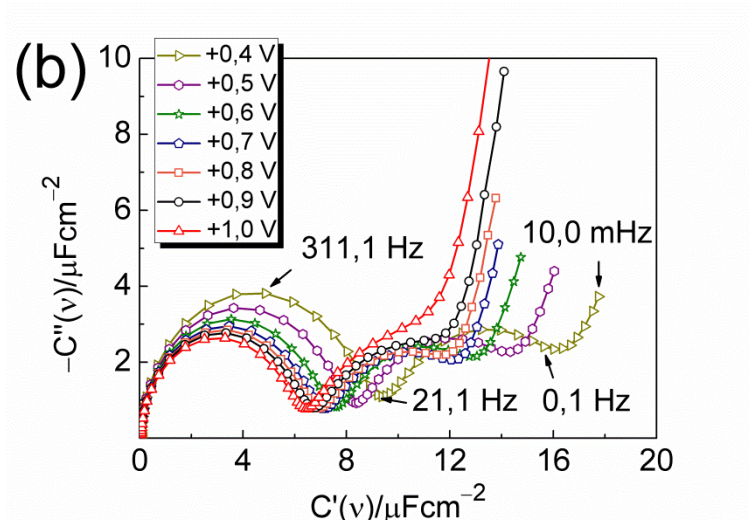


Abbildung 33: Auftragung der EIS Daten in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität für das System $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ im Potentialbereich (a) von $-0,14\text{ V}$ (= ocp) bis $+0,4\text{ V}$ und (b) von $+0,4\text{ V}$ bis $+1,0\text{ V}$ gegenüber einer Pt-pRE. [Rol12b] – Nachdruck mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Für eine quantitative Analyse werden die gemessenen Daten an Gleichung 37 angepasst. Die erhaltenen Werte für $\Delta C_1(E)$, $\Delta C_2(E)$ sowie die Summe aus den parallelen Kapazitäten $C_{\text{Int}}(E) = \Delta C_1(E) + \Delta C_2(E)$, die der differentiellen Gesamtkapazität des Systems $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ gleichgesetzt werden kann, sind in Abbildung 34 dargestellt.

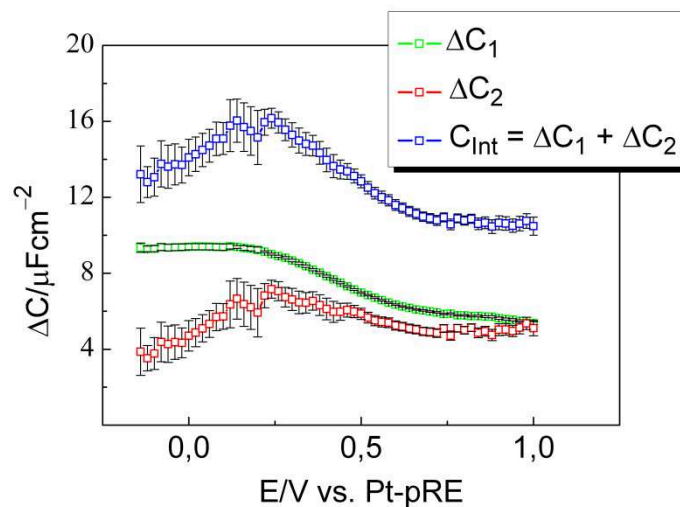


Abbildung 34: Auftragung von ΔC_1 , ΔC_2 und C_{Int} gegen das WE-Potential E bezogen auf die Pt-pRE. [Rol12b] – Nachdruck mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

$\Delta C_1(E)$ zeigt in einem WE-Potentialbereich von $0,16\text{ V}$ bis $+0,2\text{ V}$ ein Plateau bei $9,3\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Mit zunehmend positiven WE-Potentialen nimmt $\Delta C_1(E)$ monoton auf einen Wert von $5,4\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ab, welcher bei $+1,0\text{ V}$ erreicht wird. $\Delta C_2(E)$ zeigt dagegen bei $+0,2\text{ V}$ ein Maximum (ca. $7\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$). Dieses Maximum bedingt ein Maximum der differentiellen Gesamtkapazität C_{Int} der Phasengrenzschicht. Ein Vergleich der experimentell erhaltenen Potentialabhängigkeit von C_{Int} mit der theoretisch vorhergesagten [z. B. Kor07] zeigt, dass das beobachtete Maximum sehr viel breiter ausfällt als bei den auf der Grundlage der Theorien berechneten Kurvenverläufen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in den

Theorien im Wesentlichen entropische Effekte Berücksichtigung finden, was für die Beschreibung realer Systeme, in welchen auch spezifische intermolekulare beziehungsweise interionische Wechselwirkungen (van-der-Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen) sowie spezifische Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den Metallatomen der Elektrodenoberfläche eine wesentliche Rolle spielen sollten, sicherlich nicht ausreicht. Darüber hinaus liegen die Werte nur dann in einem ähnlichen Bereich, wenn in den theoretischen Ansätzen von der Existenz einer zusätzlichen Helmholtz-Schicht ausgegangen wird, vergleiche [Kor07] und Abbildung 6. Die durch Simulationen zugänglichen potentialabhängigen Verläufe von C_{int} stimmen sehr viel besser mit den experimentell erhaltenen Werten überein, vergleiche z.B. [Vat10, Vat11a]. Leider wird bisher in den Simulationen die Dynamik der in der Phasengrenzschicht ablaufenden Prozesse nicht eingehend untersucht. Somit kann auch kein Vergleich zwischen den experimentellen Untersuchungen und den Simulationsergebnissen angestellt werden, um vor allem den zusätzlichen kapazitiven Prozess zu identifizieren. Wir nehmen an, dass dieser Prozess auf folgenden Vorgang zurückgeführt werden kann: *in-situ* AFM-Messungen zeigen eine Schichtstruktur der Phasengrenzschicht $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ [Atk11, End12]. Die innerste Schicht weist sowohl am ocp als auch im Bereich negativer WE-Potentiale gegenüber einer Pt-pRE einen Überschuss an $[\text{Pyr}_{1,4}]^+$ -Ionen gegenüber FAP^- -Ionen auf. Diese führen bei zunehmend negativeren Potentialen eine räumliche Umorientierung durch und richten sich parallel zur Elektrodenoberfläche aus. Hierbei müssen spezifische Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den Au-Atomen der Oberfläche (Wechselwirkungen mit induzierten Spiegelladungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen) beeinflusst werden, was sehr wahrscheinlich mit dem Überwinden einer Aktivierungsbarriere zusammenhängt. Die räumliche Umorientierung von Kationen in der innersten Schicht könnte somit den zusätzlichen kapazitiven Prozess bei negativen Elektrodenpotentialen, welcher auf einer Zeitskala von einigen Sekunden abläuft, erklären. Zudem haben mittels *in-situ* AFM aufgenommene Kraft-Abstands-Kurven gezeigt, dass bei Potentialen von +1,0 V gegenüber einer Pt-pRE die innerste Schicht im Wesentlichen von Anionen populierte wird. Daher muss innerhalb eines bestimmten Potentialbereichs ein Austausch zwischen Kationen der innersten Schicht und Anionen der äußeren Schichten vollzogen werden. Dieser Prozess erfordert ebenfalls das Aufbrechen von spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den Au-Atomen sowie zwischen den Ionen untereinander. Wir gingen daher davon aus, dass dieser Vorgang dem von uns beobachteten zusätzlichen kapazitiven Halbkreis bei positiven WE-Potentialen zugrunde liegt.

Erklärung über den Beitrag zu der obigen Publikation

Die Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der EIS-Messungen habe ich vorgenommen. Herr Prof. Dr. Roling hat die Arbeit betreut und die Ergebnisse eingehend mit mir diskutiert. Herr Huber hat maßgeblich zur Entwicklung des verwendeten Messaufbaus beigetragen.

Anmerkung:

Die Veröffentlichung wurde auf dem Faraday Discussion Meeting der Royal Society of Chemistry 2011 in Belfast vorgestellt. Das Besondere an dieser in regelmäßigen Abständen

Seite | 100

stattfindenden Konferenz sind die eingehenden Diskussionen der Beiträge. Eine Mitschrift dieser Diskussionsrunden, in welchen auch Fragen zu unserem Beitrag zu finden sind, ist unter folgender Referenz zu finden: „General discussion“, *Faraday Discuss.*, **154**, 313-333. (doi: 10.1039/C1FD90040D).

Marcel Drüschler, Natalia Borisenko, Jens Wallauer, Christian Winter, Benedikt Huber, Frank Endres, Bernhard Roling „New insights into the interface between a single-crystalline metal electrode and an extremely pure ionic liquid: slow interfacial processes and the influence of temperature on interfacial dynamics”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5090-5099.
(doi: 10.1039/c2cp40288b)

In dieser abschließenden Publikation, welche zunächst als Mini-Review über das Themengebiet Grenzflächen zwischen ionischen Flüssigkeiten und Elektroden geschrieben worden ist, werden auf der einen Seite die bisherigen Resultate zusammengefasst [Atk11, End12, Rol12b] und auf der anderen Seite sehr interessante Einblicke in die Dynamik der in der Phasengrenzschicht ablaufenden Prozesse vorgestellt, die wir mit Hilfe eines neuen Messaufbaus gewinnen konnten [Drü12].

EXPERIMENTALTEIL. Angaben zur Herkunft, Reinheit und Trocknung der eingesetzten IL [Pyr_{1,4}]FAP werden bereits bei der Zusammenfassung der Vorarbeiten in Abschnitt 3.1 und in diesem Abschnitt zur Verfügung gestellt [Atk11, Drü11a]. Bezüglich des generellen Messaufbaus, der verwendeten RE sowie der eingesetzten WE haben sich allerdings wesentliche Änderungen ergeben, die an dieser Stelle erläutert werden müssen.

(i) Der Einsatz einer massiven Au-Elektrode mit einer nach der (111)-Ebene ausgerichteten Stirnfläche hat zu einiger Kritik geführt, da die *in-situ* STM und AFM Untersuchungen an mit Au bedampften Glimmer-Plättchen durchgeführt werden. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist in Frage gestellt worden. Daher wurde eine entsprechende Probenhalterung konzipiert, die es uns ermöglichte, ebenfalls Messungen unter Verwendung von mit Au bedampften Glimmerplättchen als Arbeitselektrode durchzuführen (Abbildung 11). Die Plättchen wurden entweder von Agilent Technologies oder phasis bezogen und weisen eine 150 nm bis 200 nm dicke, 1 cm x 1 cm große quadratische Au-Schicht auf. Direkt vor dem Einbau in die Probenhalterung wurden die Plättchen vorsichtig für 30 s unter einer Ar-Atmosphäre oder im Vakuum in einer versiegelten Quarzglasröhre bei 700 °C getempert [Nog04]. Dies führt zu breiteren (111)-Terrassen und steigert generell die Qualität der Au(111)-Oberfläche, die bereits bei der Herstellung durch Bedampfen mit Au bei 300 °C im HV durch epitaktisches Wachstum auf einer frisch präparierten Glimmeroberfläche erhalten wird [DeR91, Emch89, Lev97, Mül66, Nog04, Put89, Vie67]. Die Fläche der Arbeitselektrode wurde durch Aufpressen eines in eine PEEK-Maske mit entsprechender Aussparung eingelassenen O-Rings aus Fluorkautschuk auf 0,38 cm² begrenzt.

(ii) In den bisherigen Untersuchungen ist eine Pt-pRE eingesetzt worden. Dies ist insofern problematisch, als dass die Aussagen über die Lage der beobachteten elektrochemischen Prozesse auf der Potentialskala eher qualitativen Charakter haben und dass Vergleiche zwischen den Experimenten sich schwierig gestalten. In unserem Arbeitskreis ist durch Herrn Huber eine miniaturisierte Bauform für „echte“ Ag|Ag⁺-RE für ILs entwickelt [Hub11] und in zahlreichen Testreihen etabliert worden. Für die in dieser Publikation vorgestellten Messungen wurde eine solche Mikro-RE basierend auf dem System Ag|AgTFSI|[EMIm]TFSI eingesetzt. Bei dieser steht ein Ag-Draht (99,9999%, Alfa Aesar) in einer mit Polyimid beschichteten Quarzglaskapillare (AD = 350 µm, ID = 200 µm,

Polymicro Technologies) mit einer 100 mMol/L AgTFSI-Lösung in [EMIm]TFSI (99%, IoLiTec GmbH) in Kontakt. Der Innenraum der RE ist über eine Silikafritte von dem Probenraum getrennt, wodurch eine Kontamination der hochreinen Probe durch den Innenelektrolyten der RE vermieden werden kann. Die RE wurde durch Aufnahme eines CVs einer 100 mMol/L Lösung von Ferrocen in [Pyr_{1,4}]FAP gegenüber dem Halbstufenpotential des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaares (kurz: $E_{1/2}(Fc^0/Fc^+)$) „kalibriert“. Dies geht auf eine weit verbreitete Vorgehensweise zurück, wonach das Potential einer RE, die in einem nichtwässrigen Medium eingesetzt wird, auf die Lage von $E_{1/2}(Fc^0/Fc^+)$ in diesem Medium bezogen wird [Ham98, Loc10, Nam10, Su05].

(iii) Bisher sind unsere Untersuchungen zwar stets unter Temperaturkontrolle aber immer nur bei einer Temperatur von 30 °C durchgeführt worden. Der neue Messaufbau ermöglicht es nun, Temperaturen in einem Bereich von -50 °C bis +100 °C einzustellen. Die Temperierung erfolgt dabei mit Hilfe eines Peltierelements (Abbildung 11). In der hier präsentierten Arbeit wurden Messungen in einem Bereich von 0 °C bis +90 °C durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION: EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE DIFFERENTIELLE KAPAZITÄT DER PHASENGRENZSCHICHT [PYR_{1,4}]FAP|AU(111). In einem stark vereinfachten Bild lässt sich die Aufladung der Phasengrenzschicht mit Hilfe einer seriellen Schaltung aus R_{Bulk} und C_{Int} darstellen (Abbildung 14). Die zugehörige Zeitkonstante ist $\tau_C = R_{Bulk} \cdot C_{Int}$. Da der Widerstand für den Ionentransport durch das Volumen mit der Temperatur abnimmt [Tok04, Tok05, Tok06], nimmt auch τ_C mit zunehmender Temperatur ab. Das heißt, die Aufladung der Phasengrenzschicht erfolgt auf einer kürzeren Zeitskala und sollte in EIS-Experimenten bei höheren Frequenzen beobachtet werden. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass in realen Systemen das einfache Schaltbild nicht ausreicht, um die Struktur und Dynamik der Phasengrenzschicht IL|Elektrode hinreichend zu beschreiben. Dennoch kann die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten der verschiedenen kapazitiven Prozesse, die in der Phasengrenzschicht ablaufen (können) [Drü11a, Atk11], wertvolle Informationen über die zugehörige Höhe der Aktivierungsbarriere und somit über den eigentlichen, zugrunde liegende physikochemischen Vorgang liefern. Darüber hinaus können durch Temperaturerhöhung oder -erniedrigung unter Umständen Prozesse durch Abnahme beziehungsweise Zunahme der entsprechenden Zeitkonstante ins Messfenster gerückt und somit beobachtet werden, die bei Messungen bei Raumtemperatur „unsichtbar“ sind.

In einigen Veröffentlichungen aus den letzten Jahren wird zudem über einen teilweise signifikanten Anstieg der differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht mit zunehmender Temperatur berichtet [Cos10, Loc08, Loc10, Silv08]. Dagegen sagen theoretische Betrachtungen eine Abnahme der differentiellen Kapazität mit der Temperatur oder ein kompliziertes Verhalten mit einer Abnahme der differentiellen Kapazität in bestimmten Potentialbereichen bei gleichzeitiger Zunahme in anderen Potentialbereichen voraus [Kor07, Loth10]. Um diese Diskrepanz zu erklären, postulieren Lockett et al. ein Modell, nach dem bei höheren Temperaturen die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen geschwächt und somit die entsprechenden Gegenionen leichter in der Phasengrenzschicht akkumuliert werden könnten, um die Elektrodenladung auszugleichen [Loc08].

Um die Temperaturabhängigkeit der differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht, beziehungsweise der Einzelbeiträge zur differentiellen Gesamtkapazität durch die einzelnen Prozesse, sowie der zugehörigen Zeitkonstanten für das System $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ analysieren zu können, haben wir breitbandige EIS-Messungen in einem Potentialfenster von $-1,14\text{ V}$ bis $+0,56\text{ V}$ gegenüber $E_{1/2}(\text{Fc}^0/\text{Fc}^+)$ bei Temperaturen von 0 °C bis $+90\text{ °C}$ durchgeführt. Als Startpotential wählten wir 0 V gegenüber $E_{1/2}(\text{Fc}^0/\text{Fc}^+)$ aus. Ausgehend von diesem Startwert wurde das WE-Potential in 20 mV -Schritten in Richtung des anodischen Umkehrpunktes erhöht, ehe die Richtung bis zum Erreichen des kathodischen Limits umgekehrt wurde. Bei jedem WE-Potential wurde das Impedanzspektrum im Frequenzbereich von 100 kHz bis $0,1\text{ Hz}$ mit einer Amplitude $U_{AC}(rms)$ von 10 mV aufgezeichnet. Der Potentialbereich wurde nach vorheriger Aufnahme eines CVs gewählt, da dieses darauf hindeutet, dass sich hier im Wesentlichen kapazitive Prozesse abspielen (Abbildung 35).

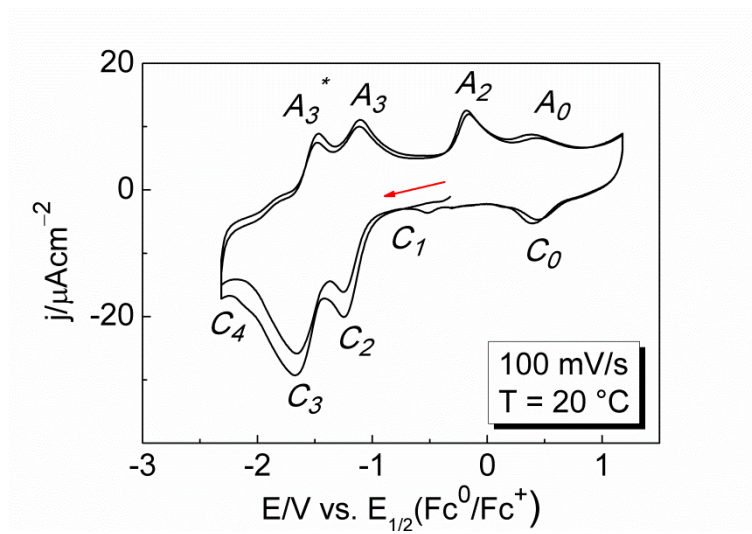


Abbildung 35: CV des Systems $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$, aufgenommen mit einer Scanrate von 100 mV/s bei einer Temperatur von 20 °C in den Grenzen von $-2,32\text{ V}$ bis $+1,18\text{ V}$ gegenüber $E_{1/2}(\text{Fc}^0/\text{Fc}^+)$. **[Drü12] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergesellschaften.**

Das von uns aufgenommene CV zeigt die gleichen Charakteristika wie jenes, das von unseren Partnern an der TU Clausthal aufgezeichnet wurde (Abbildung 26). Sowohl das Auftreten als auch die Lage der Stromdichtemaxima können als Fingerabdruck des jeweils untersuchten Systems angesehen werden und sind ein Indiz für die Qualität der einkristallinen Oberfläche und die Reinheit der IL.

Die gemessenen EIS-Daten wurden an Gleichung 37 angepasst. Abbildung 36 zeigt anhand der EIS-Daten, welche bei einem WE-Potential von $-0,9\text{ V}$ gegenüber $E_{1/2}(\text{Fc}^0/\text{Fc}^+)$ gemessen wurden, dass die Anpassung sehr gut funktioniert. Bei diesem WE-Potential sind wiederum zwei kapazitive Prozesse mit unterschiedlicher Zeitkonstante sowie ein weiterer, sehr langsamer, vermutlich faradayscher Prozess zu beobachten [Atk11]. Die Darstellung der Einzelbeiträge durch die Prozesse $n = 1, 2$ und 3 wird zur Veranschaulichung entlang der $C'(\nu)$ -Achse verschoben.

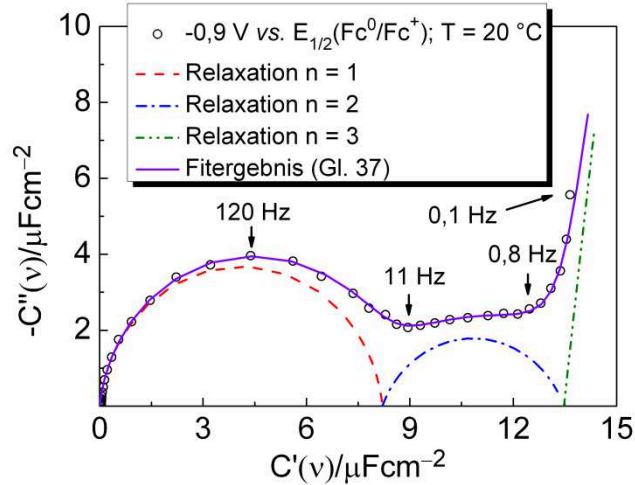


Abbildung 36: Auftragung der EIS-Daten für das System $[\text{Pyr}_{1.4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität, aufgenommen bei einem WE-Potential von $-0,9 \text{ V}$ gegenüber $E_{1/2}(\text{Fc}^0/\text{Fc}^+)$ und einer Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$. [Drü12] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergeellschaften.

In Abbildung 37 sind die Ergebnisse für die differentielle Kapazität des schnellen Prozesses, $\Delta C_1(E, T)$, dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die differentielle Kapazität eine ziemlich komplizierte Potential- und Temperaturabhängigkeit zeigt. Für negativere WE-Potentiale als 0 V gegenüber $E_{1/2}(\text{Fc}^0/\text{Fc}^+)$ ist jedoch die Tendenz zu erkennen, dass $\Delta C_1(E, T)$ mit zunehmender Temperatur abnimmt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen, welche Lockett et al. sowie Costa et al. [Cos10, Loc08] vorgestellt haben, ist jedoch keine generelle Zunahme der differentiellen Kapazität zu beobachten.

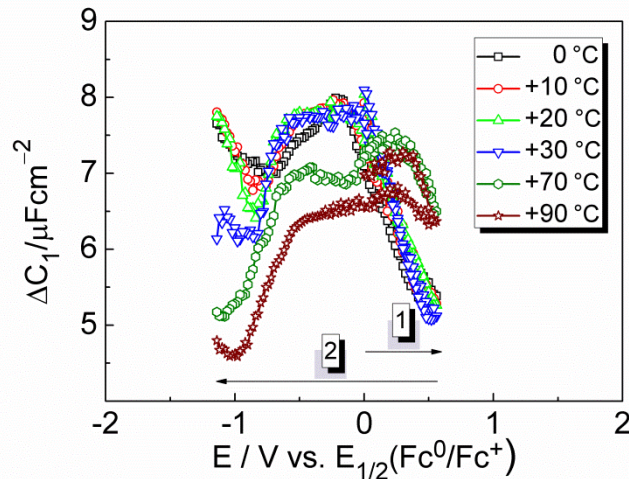


Abbildung 37: Auftragung der potentialabhängigen differentiellen Kapazität $\Delta C_1(E)$ des schnellen Prozesses ($n = 1$) bei verschiedenen Temperaturen zwischen $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $+90 \text{ }^\circ\text{C}$. [Drü12] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergeellschaften.

Anders sieht es dagegen aus, wenn die differentielle Kapazität mittels AC-Voltammetrie gemessen wird. Diese Methode wenden auch Lockett et al. bei ihren Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der differentiellen Kapazität an [Loc08]. Abbildung 38 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für $C'(\nu)$ bei einer Frequenz von 10 Hz . Diese Frequenz wurde

ausgewählt, da der Phasenwinkel bei einer Temperatur von 20 °C dem Idealwert für kapazitives Verhalten, -90°, bei dieser Frequenz am nächsten kommt. Für die AC-Voltammetrie-Messungen wurde ein WE-Potentialfenster von +0,18 V (ocp) bis -1,82 V gegenüber $E_{1/2}(Fc^0/Fc^+)$ ausgewählt. Die Aufnahme der Messwerte erfolgte mit einer Schrittweite von 20 mV und einer Scanrate von ungefähr 100 mV/s. Die Temperatur wurde dabei wiederum in 10 °C-Schritten von 0 °C bis +90 °C variiert.

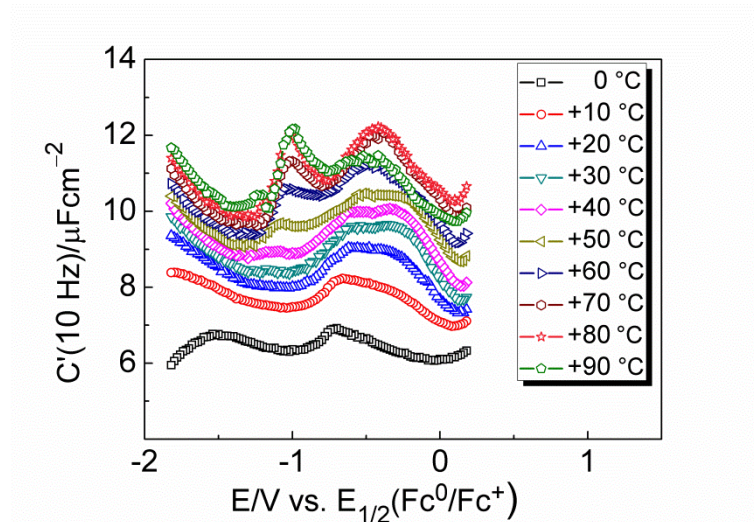


Abbildung 38: Potentialabhängige Auftragung von $C'(10 \text{ Hz})$ für das System $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 0 °C bis +90 °C. [Drü12] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergesellschaften.

Interessanterweise zeigen die Werte für $C'(10 \text{ Hz})$ in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Lockett et al. und Costa et al. eine deutliche Zunahme mit ansteigender Temperatur [Cos10, Loc08]. Diese Zunahme ist jedoch ein Artefakt, welches auf die Existenz mehrerer (kapazitiver) Prozesse mit unterschiedlichen temperaturabhängigen Zeitkonstanten zurückgeführt werden kann. Ein eindeutiger Beleg hierfür findet sich, wenn die bei breitbandiger potential- und temperaturabhängiger EIS-Messung erhaltenen Daten in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität dargestellt werden (Abbildung 39). Der bei einer Frequenz von 10 Hz aufgenommene Datenpunkt ist als gefüllte Kugel dargestellt.

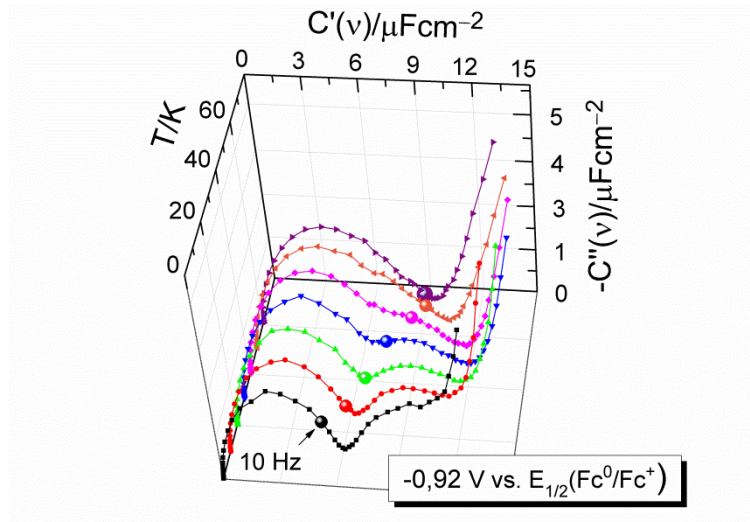


Abbildung 39: Komplexe Ebene der differentiellen Kapazität für das System $[\text{Pyr}_{1.4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$, aufgenommen bei einem WE-Potential von $-0,92\text{ V}$ gegenüber $E_{1/2}(\text{Fc}^0/\text{Fc}^+)$ und Temperaturen zwischen $0\text{ }^\circ\text{C}$ und $+60\text{ }^\circ\text{C}$. Der zu einer Frequenz von 10 Hz zugehörige Datenpunkt ist jeweils als gefüllte Kugel dargestellt. [Drü12] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergeellschaften.

Bei Temperaturen unterhalb von $20\text{ }^\circ\text{C}$ ist der bei 10 Hz aufgenommene Wert noch Teil des Hochfrequenzhalbkreises. Mit anderen Worten: Die differentielle Kapazität des schnellen Prozesses ΔC_1 ist bei dieser Frequenz noch nicht erreicht. Für höhere Temperaturen als $20\text{ }^\circ\text{C}$ läuft der bei 10 Hz aufgenommene Wert bereits in den durch den langsameren kapazitiven Prozess hervorgerufenen Halbkreis hinein. Hier wird folglich eine zu hohe differentielle Kapazität gemessen. Da mit ansteigender Temperatur die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 deutlich abnehmen und damit ΔC_1 und ΔC_2 bereits bei höheren Frequenzen erreicht werden, nimmt auch $C'(10\text{ Hz})$ zwangsläufig zu. Dies darf somit nicht als eine Erhöhung von ΔC_1 mit einer Erhöhung der Temperatur interpretiert werden. Zudem wird bei den AC-Voltammetrie-Messungen bei einem WE-Potential von etwa $-1,0\text{ V}$ ein zusätzliches Maximum der differentiellen Kapazität beobachtet (Abbildung 38), welches bei der Ermittlung von ΔC_1 durch Analyse breitbandiger EIS-Daten nicht auftritt (Abbildung 37). Die Ursache hierfür kann darin gesehen werden, dass hier bereits ein Teil der differentiellen Kapazität von ΔC_2 mit gemessen wird. Ein weiteres Mal wird also deutlich, dass AC-Voltammetrie keine geeignete Methode für die Ermittlung der differentiellen Kapazität der Phasengrenzfläche $\text{IL}|\text{Elektrode}$ ist.

Eine Anpassung der in Abbildung 39 gezeigten EIS-Daten an Gleichung 37 unterstreicht unsere Argumentation. Die Resultate für ΔC_1 , ΔC_2 , τ_1 und τ_2 sind in Abbildung 40 als Funktion der Proben temperatur dargestellt.

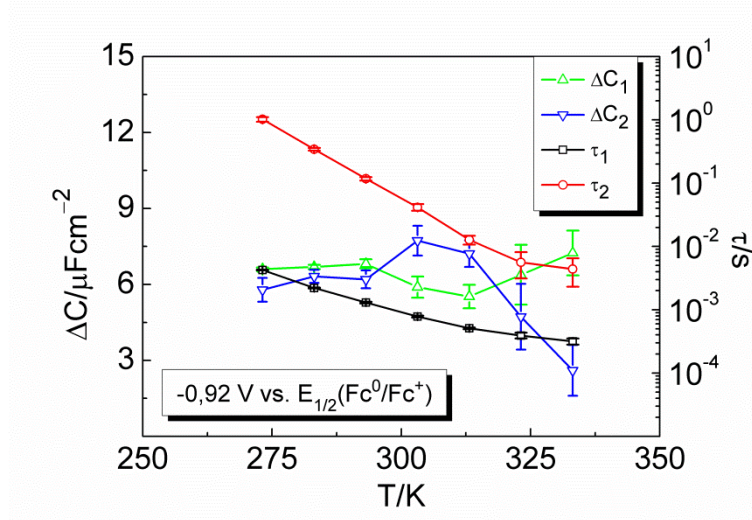


Abbildung 40: Auftragung von ΔC_1 , ΔC_2 , τ_1 und τ_2 für das System [Pyr_{1.4}]FAP bei einem WE-Potential von -0,92 V gegenüber $E_{1/2}(Fc^0/Fc^+)$ gegen die Temperatur. [Drü12] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergeellschaften.

ΔC_1 ist nahezu temperaturunabhängig, ΔC_2 zeigt einen ähnlichen Verlauf, lediglich ab 40 °C ist eine Abnahme zu erkennen. Dies ist allerdings vermutlich ein Artefakt, welches dadurch verursacht wird, dass der sehr langsame dritte Prozess ($n = 3$) mit ansteigender Temperatur auch zunehmend in den betrachteten Frequenzbereich hineinläuft und nur noch schlecht von dem langsameren kapazitiven Prozess ($n = 2$) separiert werden kann, was sich auch durch die größeren Fehler bei höheren Temperaturen bemerkbar macht.

Um die hinter den kapazitiven Prozessen stehenden physikalischen Vorgänge identifizieren zu können, wird schließlich noch die Temperaturabhängigkeit der zugehörigen Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 näher untersucht. Eine Arrhenius-Auftragung der Zeitkonstanten und der in einem unabhängigen Experiment ermittelten Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit σ_{DC} ist in Abbildung 41 dargestellt.

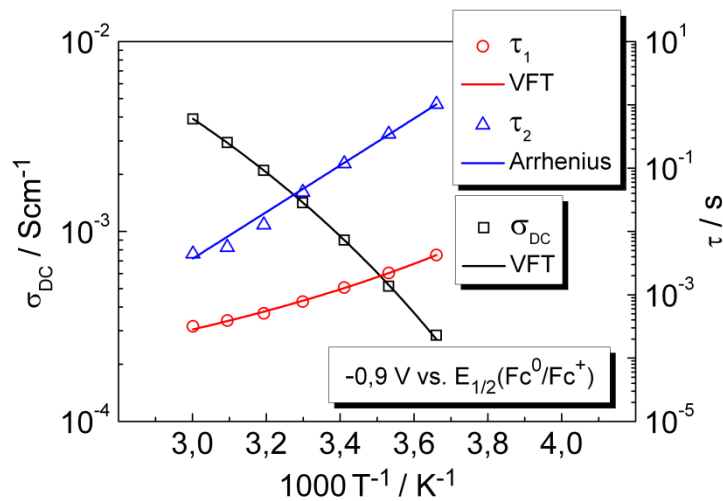


Abbildung 41: Arrhenius-Auftragung für τ_1 , τ_2 und σ_{DC} samt Anpassung an die Arrhenius-Gleichung (τ_2) beziehungsweise die VFT-Gleichung (τ_1 und σ_{DC}). [Drü12] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergeellschaften.

Sowohl die Temperaturabhängigkeit von τ_1 als auch diejenige von σ_{DC} lassen sich mit der Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung (kurz: VFT-Gleichung) beschreiben (Gleichung 44) [Tok04, Tok05, Tok06, Vil07].

$$\begin{aligned} \sigma_{DC} &= \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right) \\ \tau_1 &= \tau_1^* \cdot \exp\left(\frac{A_1}{T-T_1}\right) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 44})$$

σ_0 , B , T_0 , τ_1^* , A_1 und T_1 sind freie Fitparameter. Eine Anpassung der temperaturabhängigen Werte für τ_2 an einen entsprechenden VFT-Ausdruck liefert schlechte Ergebnisse. Eine Anpassung an eine entsprechende Arrhenius-Gleichung (Gleichung 45) fällt wesentlich besser aus.

$$\begin{aligned} \tau_2 &= \tau_2^* \cdot \exp\left(\frac{A_2}{T-T_2}\right) \\ \tau_2 &= \tau_2^{**} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_A}{k_B \cdot T}\right) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 45})$$

τ_2^* , A_2 , T_2 , τ_2^{**} und ε_A (= Aktivierungsenergie für den zugrunde liegenden Prozess) sind ebenfalls freie Fitparameter.

Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tab. 3: VFT- und Arrhenius-Parameter für die Zeitkonstanten der kapazitiven Prozesse τ_1 sowie τ_2 und für die Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit σ_{DC} .

$\tau_1 = \tau_1^* \cdot exp\left[A_1/(T - T_1)\right]$			$\tau_2 = \tau_2^{**} \cdot exp\left[\varepsilon_A/(k_B \cdot T)\right]$	
$\tau_1^*/\mu s$	A_1/K	T_1^*/K	τ_2^*/fs	ε_A/eV
3,1±1,8	723±128	173±10	28±8	0,738±0,007
$\chi^2 = 7,92 \cdot 10^{-10}$		$R = 0,99961$	$\chi^2 = 2,33 \cdot 10^{-5}$	$R = 0,99983$
$\tau_2 = \tau_2^* \cdot exp\left[A_2/(T - T_2)\right]$				
$\tau_2^*/\mu s$		A_2/K	T_2/K	
0,59±3,15		1680±1281	156±46	
$\chi^2 = 1,79 \cdot 10^{-4}$		$R = 0,99870$		

$\sigma_{DC} = \sigma_0 \cdot \exp\left[-B/(T - T_0)\right]$		
$\sigma_0/S \cdot cm^{-1}$	B/K	T_0/K
$0,26 \pm 0,04$	644 ± 46	179 ± 5
$\chi^2 = 1,25 \cdot 10^{-10}$	$R = 0,99993$	

Bei der Anpassung der temperaturabhängigen Daten für τ_1 und σ_{DC} an die entsprechenden VFT-Gleichungen werden dieselben Werte für die Fitparameter erhalten (Tabelle 3), was ein weiteres Indiz dafür ist, dass der Hochfrequenzhalbkreis in der komplexen Ebene der differentiellen Kapazität tatsächlich als elektrostatische Aufladung der Phasengrenzschicht über den Widerstand für den Transport der Ionen vom Volumen an die Grenzschicht identifiziert werden kann. Einen weiteren Beleg hierfür liefert eine Arrhenius-Auftragung der Produkte aus σ_{DC} und τ_1 sowie σ_{DC} und τ_2 (Abbildung 42).

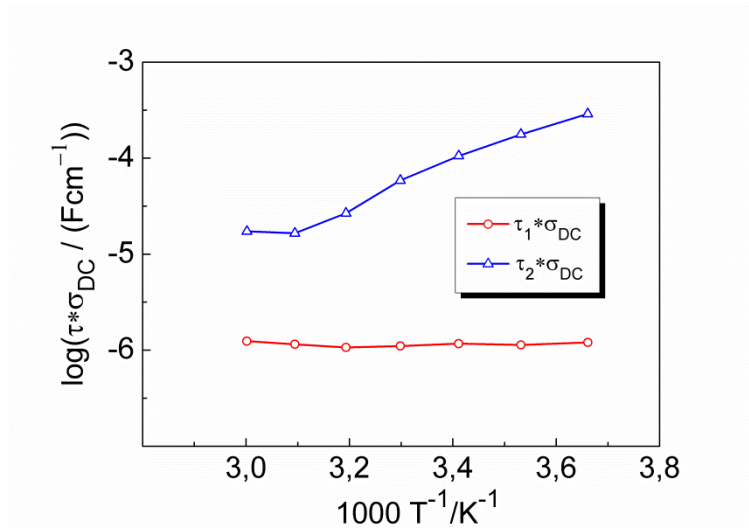
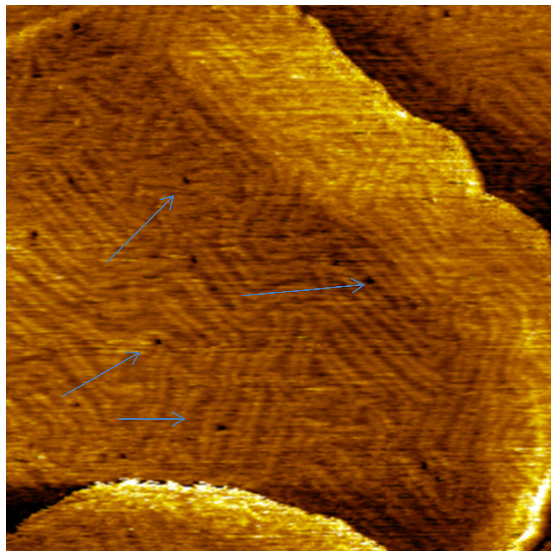


Abbildung 42: Arrhenius-Auftragung der Produkte $\sigma_{DC} \cdot \tau_1$ sowie $\sigma_{DC} \cdot \tau_2$. [Drü12] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergesellschaften.

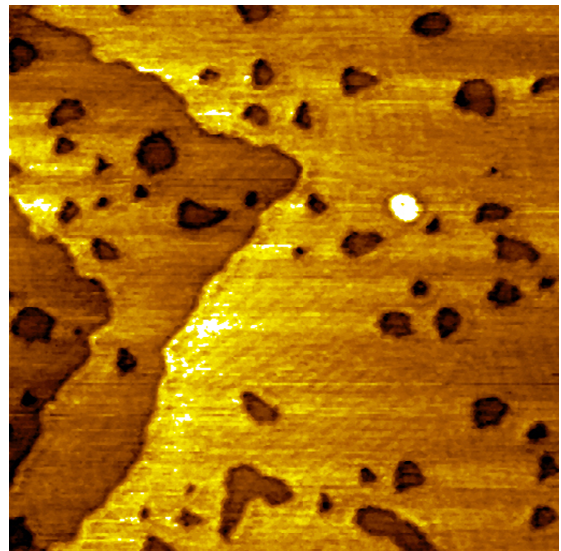
Das Produkt aus σ_{DC} und τ_1 zeigt nahezu keine Abhängigkeit von der Temperatur, was darauf hindeutet, dass die Zeitkonstante für den schnellen kapazitiven Prozess mit der Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit korreliert. Das Produkt aus σ_{DC} und τ_2 zeigt dagegen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Dies bestätigt, dass die Zeitkonstante des langsamen kapazitiven Prozesses vom Ionentransport durch das Volumen hin zu Phasengrenzschicht entkoppelt ist. Die Arrhenius-Abhängigkeit von τ_2 legt zudem die Existenz einer temperaturunabhängigen Aktivierungsbarriere nahe. Es wird sowohl als wahrscheinlich angesehen, dass es sich dabei um die Barriere für die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche als auch um die Barriere für eine potentialinduzierte Umorientierung von Ionen in der innersten Schicht handelt.

ErgänzungenA) *In-situ* STM

In dem WE-Potential-Bereich, in welchem die Ausbildung der Herringbone-Rekonstruktion beobachtet werden kann, bilden sich nach Wartezeiten von 10 bis 15 min, in machen Fällen auch erst nach Stunden, „Löcher“ in der Au-Oberfläche aus (Abbildung 43). Es wird vermutet, dass diese sehr langsame Veränderung der Au-Oberfläche mit dem faradayschen Prozess, welcher sich bei EIS-Messungen erst im Sub-Hz-Bereich durch ein Ansteigen von $-C''(\nu)$ bemerkbar macht (z. B. Abbildung 36), zusammenhängt. Der genaue physikalische Prozess, welcher dieser Beobachtung zugrunde liegt, ist bisher nicht identifiziert worden. Folgende Erklärungsversuche können gewagt werden: (i) H_2O -Spuren in der IL könnten in diesem Potentialbereich unter Ausbildung von H_2 reduziert werden. (ii) Eine starke Wechselwirkung der Au-Atome mit den adsorbierten $[\text{Pyr}_{1,4}]^+$ -Ionen der innersten Schicht, welche sehr wahrscheinlich mit einer partiellen Elektronenübertragung einhergeht, könnte dazu führen, dass Au-Atome der Oberfläche „entrissen“ werden. Bereits Su et al. haben mittels GF-AAS festgestellt, dass der Au-Gehalt in der von ihnen verwendeten IL bei negativer Aufladung der Au-Elektrode ansteigt [Su09].



200 nm x 200 nm @ -1,2 V



200 nm x 200 nm @ -1,5 V

Abbildung 43: *In-situ* STM Aufnahmen (200 nm x 200 nm) des Systems $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ bei WE-Potentialen von -1,2 V und -1,5 V. Die Ausbildung von Löchern in der Au-Oberfläche erfolgt auf einer Zeitskala von wenigen Minuten bis mehreren Stunden. [Drü12] – Nachdruck mit Genehmigung der PCCP Eigentümergeellschaften.

B) EIS

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von τ_2 ist bei verschiedenen WE-Potentialen durchgeführt worden (nicht Teil der hier vorgestellten Publikation). Dabei wird ein äußerst bemerkenswerter Trend für die zugehörige Aktivierungsenergie ε_A gefunden (Abbildung 44).

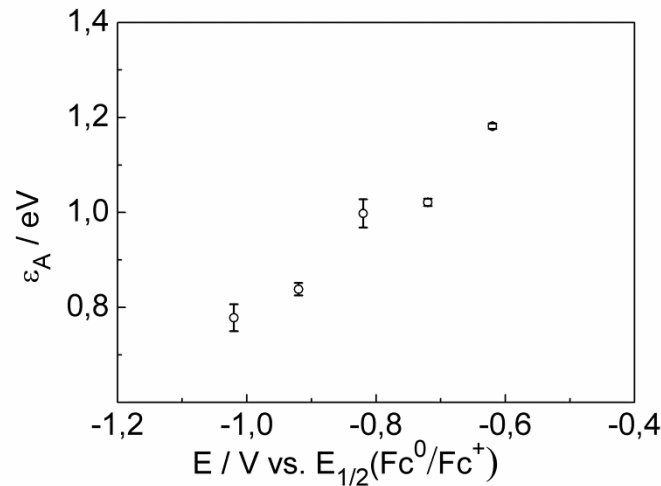


Abbildung 44: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie ε_A des langsamen kapazitiven Prozesses von dem WE-Potential.

$\varepsilon_A(E)$ verläuft linear, die Steigung ist dabei nahezu gleich eins. Dies deutet ein weiteres Mal darauf hin, dass der zugrunde liegende Prozess direkt an der WE ablaufen muss, da die Aktivierungsenergie stark vom Elektrodenpotential abhängt, welches bereits in den ersten Schichten der Phasengrenzschicht fast vollständig abfällt.

Erklärung über den Beitrag zu der obigen Publikation

Die Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der EIS-Messungen habe ich zusammen mit Herrn Wallauer und Herrn Winter (Vertiefungspraktikanten) vorgenommen. Herr Prof. Dr. Roling hat die Arbeit betreut und die Ergebnisse eingehend mit mir diskutiert. Herr Huber hat maßgeblich zur Entwicklung des verwendeten Messaufbaus beigetragen. Frau Dr. Borisenko und Herr Prof. Dr. Endres haben die *in-situ* STM Aufnahmen erstellt und die entsprechenden Resultate in die Publikation eingebracht.

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Struktur und Dynamik der Phasengrenzschicht IL|Elektrode mittels EIS untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit den Resultaten von *in-situ* STM und *in-situ* AFM Messungen unserer Partner an der TU Clausthal sowie der University of Newcastle (Australien) kombiniert, um ein tiefergehendes Verständnis der in der Phasengrenzschicht ablaufenden Prozesse zu erhalten. Für diese grundlegenden Untersuchungen wurden die hochreinen ILs [EMIm]FAP und [Pyr_{1,4}]FAP verwendet. Eine hohe Reinheit war erforderlich, da Verunreinigungen wie H₂O, gelöste Gase oder Salze, welche aus der Synthese über Metathese-Routen in der IL verblieben sein können, einen signifikanten Einfluss sowohl auf die Volumen- als auch auf die Grenzflächeneigenschaften der IL haben. Als Substrat kam die (111)-Ebene eines Au-Einkristalls zum Einsatz, da deren Struktur sehr leicht beschrieben werden kann und die Präparation sowie Handhabung bei den drei angewandten Untersuchungsmethoden im Gegensatz zu Schnitten von Einkristallen anderer Metalle relativ einfach erschien.

Im Mittelpunkt der in Marburg durchgeführten Studien stand zunächst die Bestimmung der potentialabhängigen komplexen differentiellen Kapazität der Phasengrenzschichten [EMIm]FAP|Au(111) sowie [Pyr_{1,4}]FAP|Au(111). Die erhaltenen Daten deuteten darauf hin, dass in den Phasengrenzschichten bei fast allen WE-Potentialen zwei verschiedene kapazitive Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ablaufen. Der schnelle Prozess, welcher bei RT auf einer Zeitskala von wenigen Millisekunden abläuft, wurde mit der elektrostatisch bedingten Aufladung der Phasengrenzschicht infolge einer Aufladung der WE in Verbindung gebracht. Dabei werden Ionen entsprechender Ladung aus dem Volumen an die Phasengrenzschicht transportiert und dort gespeichert, um die Ladung der WE zu kompensieren. Der langsamere Prozess weist eine Zeitkonstante von einigen Sekunden auf. Dies deutet darauf hin, dass dieser eine zusätzliche Aktivierungsbarriere aufweist. Wir vermuteten, dass es sich bei negativer Aufladung der Elektrode um die räumliche Umorientierung von Kationen in direkter Nachbarschaft zur Elektrodenoberfläche handelt und dass bei gleichzeitiger Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche auch ein Phasenübergang in dieser Adsorbatschicht erfolgen kann. Bei positiver Aufladung der Elektrode muss ein Platzwechsel zwischen Kationen und Anionen erfolgen, da nun eine positive Elektrodenladung kompensiert werden muss. Dieser Vorgang könnte in dem entsprechenden Potentialbereich dem in den EIS-Messungen beobachteten langsamen kapazitiven Prozess zugrunde liegen.

Neben den eben erwähnten kapazitiven Prozessen ist auf einer Zeitskala von Minuten bis Stunden ein weiterer Prozess zu beobachten, welcher faradayisch zu sein scheint. Dieser Prozess sollte für die *in-situ* STM und *in-situ* AFM Untersuchungen allerdings relevant sein, da diese das System auf genau dieser Zeitskala untersuchen, wohingegen EIS in der Lage ist, auch wesentlich schnellere Prozesse bis in den Mikrosekundenbereich zu studieren. EIS ist somit eine wichtige Methode zur Charakterisierung der Dynamik, die anderen beiden Methoden liefern dagegen Informationen über die Dynamik langsamer Prozesse sowie über die 2D- und 3D-Struktur der Phasengrenzschicht. Um mittels EIS die Struktur der Phasengrenzschicht untersuchen zu können, muss ein Umweg beschritten werden. Aus den

Messdaten kann die differentielle Kapazität der Phasengrenzschicht gewonnen werden. Diese zeigt eine Abhängigkeit von dem WE-Potential. Der gemessene Kurvenverlauf kann mit demjenigen verglichen werden, welcher von Theoretikern, die von bestimmten Strukturen bei der Entwicklung ihrer Modelle ausgehen, vorhergesagt wird. Im Rahmen dieser Arbeit musste zunächst eine neue Methode zur Bestimmung der differentiellen Kapazität aus EIS-Daten entwickelt werden, da die in der Literatur verwendeten Ansätze aus physikalischer Sicht als kritisch anzusehen sind. Die über diesen alternativen, der Dielektrischen Spektroskopie entlehnten Ansatz erhaltenen Parameter lieferten Informationen über die potentialabhängige differentielle Kapazität der oben beschriebenen unterschiedlichen kapazitiven Prozesse sowie über die zugehörigen Zeitkonstanten. Die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität des schnellen kapazitiven Prozesses und auch diejenige der differentiellen Gesamtkapazität, welche sich aus den Beiträgen beider kapazitiven Prozesse zusammensetzt, zeigt keine Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Theorien. Diese postulieren für die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität der Phasengrenzschicht IL|Elektrode entweder einen glockenförmigen oder einen kamelhöckerförmigen Verlauf mit relativ scharfen Maxima sowie einen monotonen Abfall der differentiellen Kapazität bei hohen Elektrodenpotentialen. Die beobachteten Verläufe sind dagegen komplex, zeigen weniger stark ausgeprägte Maxima und Minima und fallen auch bezüglich der Werte für die differentielle Kapazität deutlich niedriger aus als es bei den theoretischen Modellen der Fall ist. Viel besser lassen sich die Kurven jedoch mit denjenigen von atomistischen MD-Simulationen vergleichen. Letztere berücksichtigen im Vergleich zu den Theorien nicht nur entropische und sterische Effekte, sondern auch nicht-coulomb-artige Wechselwirkungen, die Polarisation der Ionen und der Elektrode sowie die Struktur der molekularen Ionen.

Temperaturabhängige EIS-Untersuchungen an dem System $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ haben schließlich Belege dafür gelegt, dass (i) der schnelle kapazitive Prozess tatsächlich mit der Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit, also mit dem Transport der Ionen im Volumen, korreliert, und dass (ii) der langsame kapazitive Prozess von diesem entkoppelt ist. So zeigen die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante des schnellen kapazitiven Prozesses und auch die Temperaturabhängigkeit der Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit ein VFT-Verhalten, während die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante des langsamen kapazitiven Prozesses sich mit einer entsprechenden Arrhenius-Gleichung beschreiben lässt. Die hierbei erhaltene Aktivierungsenergie zeigt darüber hinaus eine starke, nahezu lineare Abhängigkeit vom WE-Potential. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich um einen Prozess handelt, der sehr nahe an der WE-Oberfläche abläuft, da das WE-Potential innerhalb einer sehr kurzen Distanz von der Oberfläche fast vollständig abfällt.

Die *in-situ* AFM Messungen, bei welchen Kraft-Abstandskurven für das Annähern einer Si_3N_4 -Spitze an die mit der jeweiligen IL in Kontakt stehenden Au(111)-Oberfläche aufgezeichnet wurden, lieferten Belege dafür, dass die Phasengrenzschicht eine Schichtstruktur aufweist. Interessanterweise nehmen sowohl die Anzahl detektierbarer Schichten als auch die Kraft, die für das Durchstoßen derselben benötigt wird, mit zunehmend negativem beziehungsweise zunehmend positivem WE-Potential zu. Eine Veränderung des Elektrodenpotentials beziehungsweise eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke führt zu einer stärkeren Strukturierung. Zudem lässt sich bei Analyse der Kraft-Abstands-Kurven

zeigen, dass eine innerste Schicht existiert, in welcher bei negativer Aufladung der Elektrode, aber auch schon am ocp, vermutlich vornehmlich Kationen akkumuliert sind. Dies geht aus einem Vergleich der Dicke dieser Schicht mit dem ausgehend von der Dichte der IL berechneten Raumanspruch eines Kations hervor. Durch weitere negative Aufladung der Elektrode lässt sich allerdings der Abstand der innersten Schicht verringern. Dies deutet auf eine räumliche Umorientierung der Kationen hin, welche sich vermutlich mit ihren positiv geladenen Kopfgruppen in Richtung der negativ geladenen Au(111)-Oberfläche orientieren. Wahrscheinlich richten sich dabei zunehmend die zuvor auf der Oberfläche liegenden Alkylketten auf und zeigen in Richtung Volumen. Wird die WE positiv aufgeladen, zeigen die Kraft-Abstands-Kurven wiederum eine innerste Schicht an, die hier allerdings die Ausmaße des aus der Dichte der IL abgeschätzten Raumanspruchs eines Anions aufweist. Es muss somit innerhalb eines bestimmten Potentialbereichs ein Platzwechsel zwischen Kationen in der innersten Schicht und Anionen in den äußeren Schichten vollzogen werden.

Schließlich konnten über *in-situ* STM Aufnahmen wertvolle Informationen über die Potentialabhängigkeit der Oberflächenstruktur der mit der jeweiligen IL in Kontakt stehenden Au(111)-Oberfläche gewonnen werden. Untersuchungen der Phasengrenzschicht [Pyr_{1,4}]FAP|Au(111) im Bereich negativer WE-Potentiale demonstrierten, dass die Au(111)-Oberfläche potentialinduziert rekonstruiert, woraus die Au(111)-(22 x $\sqrt{3}$)-Struktur resultiert. Diese weist ein sehr charakteristisches Fischgrätenmotiv auf und wird daher auch als Herringbone-Rekonstruktion bezeichnet. Wird die Elektrode weiter negativ aufgeladen, so scheint dieses Motiv allerdings wieder zu verschwinden. Wir vermuteten, dass in diesem Potentialbereich eine partielle Reduktion der adsorbierten Kationen stattfindet. Dabei entsteht eine fest anhaftende Schicht, welche eine Abbildung der rekonstruierten Oberfläche verhindert. Eine weitere Beobachtung ist erwähnenswert: Bereits bei Potentialen, bei welchen das CV nicht auf die Existenz faradayscher Prozesse schließen lässt, konnte auf einer Zeitskala von Minuten bis Stunden die Bildung von „Löchern“ beobachtet werden. Dieser bisher nicht verstandene Vorgang könnte mit dem sehr langsamen dritten Prozess, welcher bei EIS-Messungen beobachtet wird, korrelieren. *In situ* STM Aufnahmen im Bereich positiver Aufladung der WE-Elektrode zeigten, dass die Au(111)-Oberfläche von einer Schicht bedeckt ist, die eine gute oder sogar atomare Auflösung verhindert. Diese Schicht ist allerdings – zumindest bei RT – strukturlos, was darauf hindeutet, dass die Wechselwirkungen zwischen den Ionen in dieser Schicht und dem Au-Substrat die Ionen zwar an die Oberfläche binden, diese dabei aber innerhalb dieser Schicht mobil sind.

5. Summary

We have carried out fundamental investigations of the IL|Au(111) interface by combining EIS (Röling group, University of Marburg), *in-situ* STM (Endres group, Clausthal University of Technology) and *in-situ* AFM (Atkin group, University of Newcastle, Australia). The aim of the study was to obtain deeper insights into the structure, and dynamics of this interface, which is relevant for numerous electrochemical applications of ILs, e.g. for the usage of ILs as electrolytes for supercapacitors or the deposition of noble metals and semiconductor materials. For our studies, we have used the ultra pure, custom made neat ILs [EMIm]FAP and [Pyr_{1,4}]FAP. The purity of the ILs was a central issue, since the properties of the bulk as well as the interfacial properties are affected by small amounts of impurities, like H₂O, dissolved gases and inorganic compounds being residues from the IL synthesis via metathesis. The (111) metal plane of single crystalline Au was chosen as the electrode surface, because its structure is well-known, these substrates are commercially available, and the preparation and handling are relatively simple compared to other single crystalline metal surfaces.

The work done at the University of Marburg focused on the determination of potential dependent differential capacitance values for the interfaces [EMIm]FAP|Au(111) and [Pyr_{1,4}]FAP|Au(111). For both systems and at almost every WE-potential, the recorded EIS data point to the existence of two capacitive processes taking place at the interface on different time scales. The fast process showing a time constant of milliseconds at RT was identified with the electrostatic charging of the IL side of the interface via the bulk resistance to screen the electrode's charge. For the slow capacitive process showing a time constant of seconds we proposed the existence of an additional activation barrier. In the potential regime, where the Au(111) surface is negatively charged, we assumed that the process can be identified with the potential-induced spatial re-orientation of cations in the innermost interfacial layer. Since the Au(111) surface also reconstructs in this potential regime, this process might also be accompanied with a phase transition of the cationic layer. At potentials where the surface is positively charged, a site exchange between the cations in the innermost layer and anions from the outer layers has to be performed to screen the electrode's charge. The site exchange might also afford the surmounting of an activation barrier, which would slow down the process and lead to an additional capacitive contribution observable on longer time scales.

Besides the before-mentioned capacitive processes, a third process, which seems to be faradaic, was observable on time scales of several minutes. This process should be relevant for *in-situ* STM and AFM studies, since these methods probe the system on time scales of minutes to hours, whereas EIS allows for characterising the system on time scales ranging from microseconds to minutes. By means of EIS experiments, the dynamics of the interface can be studied, whereas *in situ* STM and AFM techniques allow for the investigation of 2D and 3D interfacial structures and slow dynamics. By performing EIS experiments, structural information can only be obtained indirectly. The potential dependence of the differential interfacial capacitance can be determined and compared with the predictions made by theories which are based on well-defined structural models. However having a look at the literature, mainly physically obscure methods to extract values for the differential interfacial capacitance

from measured EIS data can be found. Therefore, we have developed an alternative method. We fitted the measured data with a Cole-Cole equation commonly used in the fields of dielectric spectroscopy. This data analysis provided individual differential capacitance values for the two capacitive processes as well as the related time constants. The so-obtained potential dependence of the differential capacitance of the fast capacitive process and of the overall differential interfacial capacitance did not match with the theoretically predicted curves. The experimental curves were neither bell nor camel shaped, and the values were much lower than the predicted ones. A better comparison is possible with the results of atomistic MD simulation, which in contrast to theoretical approaches can not only take into account entropic and steric aspects, but also non-coloumb interactions (i) between the ions and (ii) between the ions and the electrode atoms, (iii) the polarisability of the ions and of the electrode material and (iv) the molecular structure of the ions.

Temperature-dependent EIS measurements of the system $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ have finally confirmed that (i) the fast capacitive process can be identified as electrostatic charging of the interface governed by bulk ion transport and that (ii) the slow capacitive process is decoupled from the ionic conductivity. The temperature dependence of the time constant of the fast process as well as the specific ionic conductivity both show VFT behaviour, while the time constant of the slow process can better be described by an Arrhenius equation. Moreover, a significant and almost linear dependence of the related activation energy of the slow process on the WE potential can be observed. This observation makes us believe that underlying physics take place in the direct neighbourhood of the electrode surface, since the WE potential drops within a very short distance.

The *in-situ* AFM measurements resulted in potential-dependent force-distance curves for the approach of a Si_3N_4 tip to the $\text{Au}(111)$ surface in contact with the IL under study. The force-distance curves pointed to the existence of a layered structure at any WE potential. The number and the force needed to disrupture the layers increases with increasing negative or positive WE potential. Furthermore, at the ocp and at negative WE potentials, an innermost layer exists whose thickness is comparable with the diameter of the IL cation calculated on the basis of the IL's bulk density. Interestingly, the thickness of the innermost layer decreases with increasing negative WE potential. To explain this observation, we proposed a model in which the cations perform a potential-induced spatial reorientation to allow their positively charged head for a direct interaction with the negatively charged Au surface. At positive WE potentials, the force-distance curves exhibit an innermost layer with a thickness of the IL anion. Thus, there has to be a potential regime at which a site exchange between cations and anions in the innermost layer takes place.

Finally, *in-situ* STM studies provided valuable information about the potential-dependent surface structure of the Au surface in contact with the neat ILs. The investigations of the interface $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{FAP}|\text{Au}(111)$ at negative WE potentials demonstrated that the $\text{Au}(111)$ surface undergoes a reconstruction resulting in the famous herringbone motive best described by a $\text{Au}(111)-(22 \times \sqrt{3})$ structure. When the WE potential is further increased in negative direction, the reconstruction seems to be lifted again. We assume that in that potential regime, cations in the innermost interfacial layer are reduced and the reduced species forms a thin

adlayer on top of the Au surface which prevents the reconstruction from being probed by means of *in-situ* STM. Another observation deserves to be mentioned: Even at WE potentials, at which the CV does not show any hints for faradaic processes, the formation of holes across the Au surface on a time scale of minutes to hours can be depicted. Most likely, the hole formation is related to the ultra slow faradaic process observable in the EIS experiments. *In-situ* STM images of the Au surface at positive WE potentials show a rather structureless adlayer. Although the ions are held to the surface by coulombic as well as non-coulombic interactions, they seem to be mobile parallel to the surface plane.

6. Ausblick

Die neuen Einblicke, die wir über die bisherigen Untersuchungen in die Dynamik der Phasengrenzschicht IL|Elektrode gewinnen konnten, haben gezeigt, dass selbst auf den ersten Blick einfach erscheinende Systeme wie [EMIm]FAP|Au(111) oder [Pyr_{1,4}]FAP|Au(111) sehr kompliziert sein können.

Um unsere EIS-Daten in Hinblick auf die Potentialabhängigkeit der *integralen* Kapazität der Phasengrenzschicht auswerten zu können und um zudem einen noch besseren Vergleich zwischen den experimentell erhaltenen potentialabhängigen Verläufen der differentiellen Kapazität mit den Vorhersagen der entsprechenden Theorien und den Resultaten von Simulationen zu gewährleisten, muss das pzc bestimmt werden. Dies ist jedoch bei festen Elektroden im Gegensatz zu flüssigen Elektroden nicht ohne Weiteres möglich. In einer sehr schönen Zusammenstellung verschiedener Methoden zur Bestimmung dieses Potentials finden sich vor allem vier sehr interessante Ansätze, die zielführend sein könnten [Hol07]: (i) die Messung WE-Potential abhängiger Kontaktwinkel zwischen der WE und einem dort aufgetragenen IL-Tropfen, in welchen sowohl CE als auch RE ragen, (ii) die Messung WE-Potential abhängiger Kontaktwinkel zwischen einer WE, welche in die entsprechende IL getaucht ist, und einer an dieser anhaftenden Gasblase, (iii) die Durchführung der so genannten *CO charge displacement method* und (iv) die Bestimmung der Abhängigkeit der Rate von elektrochemischen Umsetzungen in Abhängigkeit des WE-Potentials, wobei die Rate in der Nähe des pzc ein Minimum zeigen sollte. Zurzeit werden bereits Versuche in der AG Roling unternommen, eine Methode zur Bestimmung des pzc für die Phasengrenzschicht IL|Elektrode zu etablieren.

In einem zweiten Schritt können die Phasengrenzschichten zwischen ILs und anderen Elektrodenmaterialien, wie Graphen [Brow11, Li11, Mil10, Yan11, Zhu11], meso- und nanoporösem Kohlenstoff [Cen11, Chm06, Jän04, Kaj10, Lar08, Osc10] oder porösen Oxiden [Chan08, Rag08, Yang07], untersucht werden. EIS-Untersuchungen dieser Grenzflächen zeigen ebenfalls Hinweise auf die Existenz mehrerer kapazitiver Prozesse [Jän04, Kaj10, Mil10, Zhu11]. Die Kenntnis der Struktur und Dynamik dieser Grenzflächen ist für zahlreiche elektrochemische Anwendungen von ILs, z.B. als Elektrolyte in Superkondensatoren oder in Akkumulatoren, von großer Relevanz.

Ein dritter Schritt ist die systematische Untersuchung des Einflusses von in ILs gelösten Li- und Ag-Salzen auf die Eigenschaften der Phasengrenzschicht. Dies ist vor allem aus dem Grund wichtig, dass bei Einsatz von ILs als Elektrolyte in Akkumulatoren oder auch zum Beispiel in Farbstoffsolarzellen Salze und darüber hinaus auch bestimmte Additive den ILs zugesetzt werden. Dass die Eigenschaften der Phasengrenzschicht zwischen ILs und Elektroden schon durch kleinste Mengen an gelöstem Salz beeinflusst werden können, haben erste Untersuchungen an LiCl-Lösungen [End12, Hay12] gezeigt.

Schließlich wäre es ein vierter und sehr interessanter Schritt, dünne IL-Schichten auf Au-Substraten und anderen Elektrodenmaterialien im UHV durch Aufdampfen herzustellen und unter diesen Bedingungen elektrochemische Untersuchungen (CV und EIS) durchzuführen. Auf diese Art und Weise der Präparation können höchst reine Systeme in Abwesenheit

störender Einflüsse durch Verunreinigungen untersucht werden. Bei der Durchführung der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde zwar ebenfalls darauf geachtet, Verunreinigungen auszuschließen beziehungsweise deren Konzentration auf ein Minimum zu reduzieren, allerdings kann unter diesen Bedingungen der Einfluss kleinster Spuren von H_2O oder von gelösten Gasen, wie CO_2 oder N_2 , nicht ausgeschlossen werden.

Unabhängig von den eben genannten weiteren Arbeitspaketen bei der Untersuchung der Grenzfläche IL|Elektrode soll noch auf einen weiteren Aspekt verwiesen werden, der dringend einer fundamentalen Untersuchung bedarf: das elektrochemische Fenster von reinen ILs. ILs haben unter anderem deswegen das Interesse der Elektrochemiker geweckt, weil Sie eine scheinbar außerordentlich hohe elektrochemische Stabilität aufweisen. Dieser Begriff wird oft an dem so genannten elektrochemischen Stabilitätsfenster fest gemacht. Unter diesem Begriff wird der Potentialbereich verstanden, in welchem keine Zersetzung der IL, also Reduktion beziehungsweise Oxidation der Ionen, stattfindet. Allerdings stellt man bei einem Blick in die Literatur schnell fest, dass die Festlegung dieser Grenzen nicht nach klar definierten Vorgaben abläuft, sondern oftmals willkürlich vorgenommen wird. Zumeist wird ein bestimmter Wert für die Stromdichte (etwa $0,1 \text{ mA/cm}^2$ oder 1 mA/cm^2) festgelegt, dessen Überschreitung als Erreichen des Stabilitätslimits interpretiert wird. Eine detaillierte Studie, in welcher generelle thermodynamische Stabilitätskriterien festgelegt und deren Gültigkeit untersucht wird, wurde bisher nach unserem Wissen nicht durchgeführt. Hinzu kommt, dass ebenso kinetische Aspekte Berücksichtigung finden müssen. Wenn bei Erreichen eines bestimmten Potentials zwar das Stabilitätslimit erreicht ist, jedoch die entsprechende elektrochemische Umsetzung eine Aktivierungsbarriere aufweist, können, je nach Experimentführung, auch höhere Zersetzungspotentiale und damit breitere elektrochemische Fenster bestimmt werden. Eine in unserer Arbeitsgruppe geplante Studie soll zum Beispiel untersuchen, welche Auswirkung es auf den Vergleich der elektrochemischen Fenster zweier ILs hat, wenn beide unter Bedingungen untersucht werden, bei welchen sie die gleiche spezifische Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit aufweisen. Dies bedeutet, dass die IL, die bei RT eine geringere spezifische Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit aufweist, auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt werden muss. Dass die Temperatur auf das elektrochemische Fenster einer IL einen entscheidenden Einfluss hat, wurde bereits im Rahmen der Diplomarbeit von T. Jansch in der AG Prof. Dr. Roling gezeigt [Jäns10]. Es wird sich zeigen, ob nicht die ein oder andere aktuell verbreitete Ansicht bezüglich der elektrochemischen Stabilität beziehungsweise die Definition dieses Begriffs an sich revidiert werden müssen.

7. Literatur

- [Ach79a] G. Achatz, O. Fruhwirth, G. W. Herzog, W. Plot, „An Adsorption Model for Double-Layer Capacitance”, *Surface Technology*, 1979, **9**, 323-335.
- [Ach79b] G. W. Herzog, W. Sitte, O. Fruhwirth, „The Temperature Dependence of Double-Layer Capacitance”, *Surface Technology*, 1979, **9**, 337-346.
- [Ala07] M. T. Alam, Md. M. Islam, T. Okajima, T. Ohsaka, „Measurements of Differential Capacitance at Mercury/Room-Temperature Ionic Liquids Interfaces”, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 18326-18333.
- [Ala08a] M. T. Alam, Md. M. Islam, T. Okajima, T. Ohsaka, „Ionic Liquid Structure Dependent Electrical Double Layer at the Mercury Interface”, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 2601-2606.
- [Ala08b] M. T. Alam, Md. M. Islam, T. Okajima, T. Ohsaka, „Capacitance Measurements in a Series of Room-Temperature Ionic Liquids at Glassy Carbon and Gold Electrode Interfaces”, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 16600-16608.
- [Ala09] M. T. Alam, Md. M. Islam, T. Okajima, T. Ohsaka, „Electrical Double Layer in Mixtures of Room-Temperature Ionic Liquids”, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 6596-6601.
- [Ala11] M. T. Alam, J. Masud, Md. M. Islam, T. Okajima, T. Ohsaka, „Differential Capacitance at Au(111) in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Based Room-Temperature Ionic Liquids”, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 19797-19804.
- [Ans57] F. C. Anson, J. J. Lingane, „Chemical Evidence for Oxide Films on Platinum Electrometric Electrodes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 4901-4904.
- [Amo89] S. Amokrane, J. P. Badiali, „A new analysis of the differential capacitance of an ideally polarized electrode”, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, **266**, 21-35.
- [Atk07] R. Atkin, G. G. Warr, „Structure in Confined Room-Temperature Ionic Liquids”, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 5162-5168.
- [Atk09] R. Atkin, S. Z. El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, F. Endres, „AFM and STM Studies on the Surface Interaction of [BMP]TFSA and [EMIm]TFSA Ionic Liquids with Au(111)”, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 13266-13272.
- [Atk11] R. Atkin, N. Borisenko, M. Druschler, S. Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, B. Roling, „An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and

- the herringbone reconstruction”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6849-6857.
- [Bad83] J. P. Badiali, M. L. Rosinberg, F. Vericat, L. Blum, „A microscopic model for the liquid metal-ionic solution interface”, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, **158**, 253-267.
- [Bak05] G. A. Baker, S. N. Baker, S. Pandey, F. V. Bright, „An analytical view of ionic liquids”, *Analyst*, 2005, **130**, 800-808.
- [Bal05] S. Baldelli, „Probing Electric Fields at the Ionic Liquid-Electrode Interface Using Sum Frequency Generation Spectroscopy and Electrochemistry”, *J. Phys. Chem. B Lett.*, 2005, **109**, 13049-13051.
- [Bal08] S. Baldelli, „Surface Structure at the Ionic Liquid-Electrified Metal Interface”, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 421-431.
- [Bar90] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, „Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects”, *Phys. Rev. B*, 1990, **42**, 9307-9318.
- [Bars05] E. Barsoukov, J. R. Macdonald (Eds.), „Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications”, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [Bate88] J. B. Bates, Y. T. Chu, W. T. Stribling, „Surface Topography and Impedance of Metal-Electrolyte Interfaces”, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **60**, 627-630.
- [Bat94] N. Batina, A. S. Dakkouri, D. M. Kolb, „The surface structure of flame-annealed Au(100) in aqueous solution: an STM study”, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **370**, 87-94.
- [Baz04] M. Z. Bazant, K. Thornton, A. Ajdari, „Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems”, *Phys. Rev. E*, 2004, **70**, 021506 (24 p.).
- [Baz11] M. Z. Bazant, B. D. Storey, A. A. Kornyshev, „Double Layer in Ionic Liquids: Overscreening versus Crowding”, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 046102 (4 p.).
- [Bik42] J. J. Bikerman, „Structure and capacity of electrical double layer”, *Philos. Mag.*, 1942, **33**, 384-397.
- [Blu77] L. Blum, „Theory of Electrified Interfaces”, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 136-147.
- [Blu90] L. Blum, „Structure of the electric double layer”, *Adv. Chem. Phys.*, 1990, **78**, 171-222.
- [Boc73] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, „Modern Electrochemistry 2”, Plenum Publishing Corporation, New York, London, 1973.

- [Böt92] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, „Theory of Electric Polarization: Dielectrics in Time-Dependent Fields”, 2. Edition, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [Bor06] N. Borisenko, S. Zein El Abedin, F. Endres, „In Situ STM Investigation of Gold Reconstruction and of Silicon Electrodeposition on Au(111) in the Room Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide”, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6250-6256.
- [Bor09] N. Borisenko, A. Ispas, E. Zschippang, Q. Liu, S. Zein El Abedin, A. Bund, F. Endres, „In situ STM and EQCM studies of tantalum electrodeposition from TaF₅ in the air- and water-stable ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide”, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 1519-1528.
- [Bor12] N. Borisenko, S. Z. El Abdin, F. Endres, „An in Situ STM and DTS Study of the Extremely Pure [EMIM]FAP/Au(111) Interface”, *Chem. Phys. Chem.*, 2012, **13**, 1736-1742.
- [Boru97] I. Borukhov, D. Andelman, H. Orland, „Steric Effects in Electrolytes: A Modified Poisson-Boltzmann Equation”, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**, 435-438.
- [Bro59] H. Brodowsky, H. Strehlow, „Zur Struktur der elektrochemischen Doppelschicht”, *Z. Electrochem.*, 1959, **63**, 262-269.
- [Brow11] D. A. C. Brownson, D. K. Kampouris, C. E. Banks, „An overview of graphene in energy production and storage applications”, 2011, **196**, 4873-4885.
- [Bru84] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, „The Analysis Of Electrode Impedances Complicated By The Presence Of A Constant Phase Element”, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **176**, 275-295.
- [Brug04] H. Bruglachner, „Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren“, Dissertation an der Universität Regensburg, 2004.
- [Buz04] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, „Non-Haloaluminate Room Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry – A Review”, *Chem. Phys. Chem.*, 2004, **5**, 1106-1120.
- [Car84] S. L. Carnie, G. M. Torrie, „The statistical mechanics of the electrical double layer”, *Adv. Chem. Phys.*, 1984, **56**, 142-253.
- [Cars12] T. Carstens, R. Hayes, S. Z. El Abedin, B. Corr, G. B. Webber, N. Borisenko, R. Atkin, F. Endres, „In situ STM, AFM and DTS study of the interface 1-hexyl-3-methylimidazoliumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111)”, *Electrochim. Acta*, 2012, **82**, 48-59.
- [Cen11] T. A. Centeno, O. Sereda, F. Stoeckli, „Capacitance in carbon pores of 0.7 to 15 nm: a regular pattern”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 12403-12406.

- [Ces06] C. Aliaga, S. Baldelli, „Sum Frequency Generation Spectroscopy and Double-Layer Capacitance Studies of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Dicyanamide-Platinum Interface”, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 18481-18491.
- [Cha13] D. L. Chapman, „A contribution to the theory of electrocapillarity”, *Philos. Mag.*, 1913, **25**, 475-481.
- [Chan08] J. K. Chang, M. T. Lee, C. H. Huang, W. T. Tsai, „Physicochemical properties and electrochemical behavior of binary manganese–cobalt oxide electrodes for supercapacitor applications”, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **108**, 124-131.
- [Che99] A. Chen, Z. Shi, D. Bizzotto, J. Lipkowski, B. Pettinger, C. Bilger, „Iodide adsorption at the Au(111) electrode surface”, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **467**, 342-353.
- [Chi09] T. C. Chilcott, E. L. S. Wong, H. G. L. Coster, A. C. F. Coster, M. James, „Ionic double layer of atomically flat gold formed on mica templates”, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 3766-3774.
- [Chm06] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, „Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer”, *Science*, 2006, **313**, 1760-1763.
- [Chm08] J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, „Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory”, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 3440-3443.
- [Cli94] K. K. Cline, M. T. McDermott, R. L. McCreery, „Anomalously Slow Electron Transfer at Ordered Graphite Electrodes: Influence of Electronic Factors and Reactive Sites”, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 5314-5319.
- [Con51] B. E. Conway, J. O'M Bockris, I. A. Ammar, „The Dielectric Constant of the Solution in the Diffuse and Helmholtz Double Layers at a Charged Interface in Aqueous Solution”, *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 756-766.
- [Cos10] R. Costa, C. M. Pereira, F. Silva, „Double layer in room temperature ionic liquids: influence of temperature and ionic size on the differential capacitance and electrocapillary curves”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 11125-11132.
- [Crem08] T. Cremer, M. Killian, J. M. Gottfried, N. Paape, P. Wasserscheid, F. Maier, H. P. Steinrück, „Physical Vapor Deposition of [EMIm][Tf₂N]: A New Approach to the Modification of Surface Properties with Ultrathin Ionic Liquid Films”, *Chem. Phys. Chem.*, 2008, **9**, 2185-2190.
- [Crem11] T. Cremer, M. Stark, A. Deyko, H. P. Steinrück, F. Maier, „Liquid/Solid Interface of Ultrathin Ionic Liquid Films: [C₁C₁Im][Tf₂N] and [C₈C₁Im][Tf₂N] on Au(111)”, *Langmuir*, 2011, **27**, 3662-3671.

- [Crem12] T. Cremer, L. Wibmer, S. K. Calderón, A. Deyko, F. Maier, H. P. Streinrück, „Interfaces of ionic liquids and transition metal surfaces—adsorption, growth, and thermal reactions of ultrathin $[C_1C_1Im][Tf_2N]$ films on metallic and oxidised Ni(111) surfaces”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5153-5163.
- [Dam64] B. B. Damaskin, „Investigation of Adsorption of Organic Substances by Differential Capacitance Measurements”, *Electrochim. Acta*, 1964, **9**, 231-240.
- [DeR91] J. A. DeRose, T. Thundat, L. A. Nagahara, and S. M. Lindsay, „Gold grown epitaxially on mica: conditions for large area flat faces”, *Surface Science*, 1991, **256**, 102-108.
- [Dic76] D. Dickertmann, F. D. Koppitz, J. W. Schultze, „Eine Methode zum Ausschluss von Randeffekten bei elektrochemischen Messungen an Einkristallen“, *Electrochim. Acta*, 1976, **21**, 967-971.
- [Drü09] M. Drüschler, „Untersuchungen zur elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und einer Platin-Elektrode“, Diplomarbeit an der Philipps-Universität Marburg, 2009.
- [Drü10] M. Drüschler, B. Huber, S. Passerini, B. Roling, „Hysteresis Effects in the Potential-Dependent Double Layer Capacitance of Room Temperature Ionic Liquids at a Polycrystalline Platinum Interface”, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 3614-3617.
- [Drü11a] M. Drüschler, B. Huber, B. Roling „On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111)”, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6802-6808.
- [Drü11b] M. Drüschler, B. Roling „Commentary on ‘The interface between Au(1 1 1) and an ionic liquid’”, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 7243-7245.
- [Drü12] M. Drüschler, N. Borisenko, J. Wallauer, C. Winter, B. Huber, F. Endres, B. Roling, „New insights into the interface between a single-crystalline metal electrode and an extremely pure ionic liquid: slow interfacial processes and the influence of temperature on interfacial dynamics”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5090-5099.
- [Eig54] M. Eigen, E. Wicke, „The Thermodynamics of Electrolytes at Higher Concentration”, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 702-714.
- [Emch89] R. Emch, J. Nogami, M. M. Dovek, C. A. Lang, C. F. Quate, „Characterization of surfaces for use as substrates in scanning tunneling microscopy studies”, *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**, 79-84.
- [End03] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, H. Natter, „Elektrochemische Abscheidung nanokristalliner Metalle und Legierungen aus ionischen Flüssigkeiten“, *Angew. Chem.*, 2003, **115**, 3550-3552.

- [End06] F. Endres, S. Z. El Abedin, „Air and water stable ionic liquids in physical chemistry”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2101-2116.
- [End10] F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, S. Zein El-Abedin, „Do salvation layers of ionic liquids influence electrochemical reactions?”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1724-1732.
- [End12] F. Endres, N. Borisenko, S. Z. El Abedin, R. Hayes, R. Atkin, „The interface ionic liquid(s)/electrode(s): *In situ* STM and AFM measurements”, *Faraday Discuss.*, 2012, **154**, 221-233.
- [Faf05] G. Fafilek, „The use of voltage probes in impedance spectroscopy”, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 2023-2029.
- [Faw10] W. R. Fawcett, P. J. Ryan, „An improved version of the Kornyshev-Eigen-Wicke model for the diffuse double layer in concentrated electrolytes”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 9816-9821.
- [Fed08a] M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev, „Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids”, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6835-6840.
- [Fed08b] M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev, „Ionic Liquid Near a Charged Wall: Structure and Capacitance of Electrical Double Layer”, *J. Phys. Chem. B Lett.*, 2008, **112**, 11868-11872.
- [Fed10] M. V. Fedorov, N. Georgi, A. A. Kornyshev, „Double layer in ionic liquids: The nature of the camel shape of capacitance”, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 296-299.
- [Fed12] M. V. Fedorov, R. M. Lynden-Bell, „Probing the neutral graphene–ionic liquid interface: insights from molecular dynamics simulations”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 2552-2556.
- [Feng09] G. Feng, J. S. Zhang, R. Qiao, „Microstructure and Capacitance of the Electrical Double Layers at the Interface of Ionic Liquids and Planar Electrodes”, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 4549-4559.
- [Feng11] G. Feng, R. Qiao, J. Huang, S. Dai, B. G. Sumpter, V. Meunier, „The importance of ion size and electrode curvature on electrical double layers in ionic liquids”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 1152-1161.
- [Fit04] B. D. Fitchett, T. N. Knepp, J. C. Conboy, „1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide Water-Immiscible Ionic Liquids: The Effect of Water on Electrochemical and Physical Properties”, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, E219-E225.

- [Fre52] V. Freise, „Zur Theorie der diffusen Doppelschicht“, *Z. Electrochem.*, 1952, **56**, 822-827.
- [Frey08] W. Freyland, „Interfacial phase transitions in conducting fluids“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 923-936.
- [For11] J. Forsman, C. E. Woodward, M. Trulsson, „A Classical Density Functional Theory of Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 4606-4612.
- [Frum26] A. Frumkin, „Über die Beeinflussung der Adsorption von Neutralkmolekülen durch ein elektrisches Feld“, *Z. Phys.*, 1926, **35**, 792-802.
- [Gal06] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, „Ionic liquids as electrolytes“, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 5567-5580.
- [Geo10] N. Georgi, A. A. Kornyshev, M. V. Fedorov, „The anatomy of the double layer and capacitance in ionic liquids with anisotropic ions: Electrostriction vs. lattice saturation“, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, **649**, 261-267.
- [Ger85] H. Gerischer, „An Interpretation of the Double Layer Capacity of Graphite Electrodes in Relation to the Density of States at the Fermi Level“, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 4249-4251.
- [Gna10] M. Gnahn, T. Pajkossy, D. M. Kolb, „The interface between Au(1 1 1) and an ionic liquid“, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 6212-6216.
- [Gna11] M. Gnahn, C. Müller, R. Répánszki, T. Pajkossy, D. M. Kolb, „The interface between Au(100) and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 11627-11633.
- [Gna12] M. Gnahn, C. Berger, M. Arkhipova, H. Kunkel, T. Pajkossy, G. Maas, D. M. Kolb, „The interfaces of Au(111) and Au(100) in a hexaalkyl-substituted guanidinium ionic liquid: an electrochemical and in situ STM study“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 10647-10652.
- [Gor10] T. R. Gore, T. Bond, W. Zhang, R. W. J. Scott, I. J. Burgess, „Hysteresis in the measurement of double-layer capacitance at the gold-ionic liquid interface“, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 1340-1343.
- [Gra70a] A. D. Graves, „The Electrical Double Layer in Molten Salts – Part 1. The Potential of Zero Charge“, *J. Electroanal. Chem.*, 1970, **25**, 349-356.
- [Gra70b] A. D. Graves, D. Inman, „The Electrical Double Layer in Molten Salts – Part 2. The Double-Layer Capacitance“, *J. Electroanal. Chem.*, 1970, **25**, 357-372.
- [Grä07] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, „Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 6550-6560.

- [Grä09] M. Grätzel, „Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells”, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1788-1798.
- [Gou10] G. Gouy, „Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte”, *J. Phys. (France)*, 1910, **9**, 457-467.
- [Gui00] R. Guidelli, W. Schmickler, „Recent developments in models for the interface between a metal and an aqueous solution”, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2317-2338.
- [Hahn04] M. Hahn, M. Baertschi, O. Barbieri, J. C. Sauter, R. Kötz, R. Gallay, „Interfacial Capacitance and Electronic Conductance of Activated Carbon Double-Layer Electrodes”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, **7**, A33-A36.
- [Ham98] C. H. Hamann, W. Vielstich, „Elektrochemie“, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998.
- [Hap08] P. Hapiot, C. Lagrost, „Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids”, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2238-2264.
- [Hay09] R. Hayes, S. Z. El Abedin, R. Atkin, „Pronounced Structure in Confined Aprotic Room-Temperature Ionic Liquids”, *J. Phys. Chem. B Lett.*, 2009, **113**, 7049-7052.
- [Hay10] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, „At the interface: solvation and designing ionic liquids”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1709-1723.
- [Hay11] R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres, R. Atkin, „Double Layer Structure of Ionic Liquids at the Au(111) Electrode Interface: An Atomic Force Microscopy Investigation”, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6855-6863.
- [Hay12] R. Hayes, N. Borisenko, B. Corr, G. B. Webber, F. Endres, R. Atkin, „Effect of dissolved LiCl on the ionic liquid–Au(111) electrical double layer structure”, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10246-10248.
- [Hei86] V. Heine, L. D. Marks, „Competition Between Pairwise And Multi-Atom Forces At Noble Metal Surfaces”, *Surf. Sci.*, 1986, **165**, 65-82.
- [Hel79] H. Helmholtz, „Studien über electrische Grenzschichten“, *Ann. Phys. Chem.*, 1879, **7**, 337-382.
- [Hen12] D. Henderson, J. Wu, „Electrochemical Properties of the Double Layer of an Ionic Liquid Using a Dimer Model Electrolyte and Density Functional Theory”, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 2520-2525.
- [Höl95] M. H. Hölzle, Th. Wandlowski, D. M. Kolb, „Phase transition in uracil adlayers on electrochemically prepared island-free Au(100)-(1 × 1)”, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **394**, 271-275.

- [Hol07] R. Holze, „3. Electrode potentials of zero charge”, M. D. Lechner (ed.), SpringerMaterials – The Landolt-Börnstein Database, Springer-Verlag, 2007, doi: 10.1007/978-3-540-45316-1_14.
- [Hsu01] C. H. Hsu, F. Mansfeld, „Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance”, *Corrosion*, 2001, **57**, 747-748.
- [Hua08] J. Huang, B. G. Sumpter, V. Meunier, „Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors”, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 530-534.
- [Hub11] B. Huber, B. Roling, „Development of a Ag/Ag^+ micro-reference electrode for electrochemical measurements in ionic liquids”, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 6569-6572.
- [Hüm07] S. Hümann, „Elektrochemische Präparation ultradünner Cadmiumsulfid- und Cadmiumiodid-Filme auf niedrigindizierten Kupfereinkristallelektroden“, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2007.
- [Ign00a] N. Ignat'ev, P. Sartori, „Electrochemical fluorination of organo-element compounds: Synthesis of new perfluorinated substances”, *J. Fluorine Chem.*, 2000, **101**, 203-207.
- [Ign00b] N. Ignat'ev, P. Sartori, „Electrochemical fluorination of trialkylphosphines”, *J. Fluorine Chem.*, 2000, **103**, 57-61.
- [Ign05] N. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, „New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions”, *J. Fluorine Chem.*, 2005, **126**, 1150-1159.
- [Isl08] Md. M. Islam, M. T. Alam, T. Ohsaka, „Electrical Double-Layer Structure in Ionic Liquids: A Corroboration of the Theoretical Model by Experimental Results”, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 16568-16574.
- [Isl09] Md. M. Islam, M. T. Alam, T. Okajima, T. Ohsaka, „Electrical Double Layer Structure in Ionic Liquids: An Understanding of the Unusual Capacitance-Potential Curve at a Nonmetallic Electrode”, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 3386-3389.
- [Izg08] E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, „On the components of the dielectric constants of ionic liquids: ionic polarization?”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 2452-2458.
- [Jän04] A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, „Electrochemical characteristics of nanoporous carbide-derived carbon materials in non-aqueous electrolyte solutions”, *Electrochem. Commun.*, 2004, **6**, 313-318.
- [Jäns10] T. Jänsch, „Temperatur- und potentialabhängige Untersuchungen der elektrochemischen Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen einer

Platinelektrode und der Ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluorotris(pentafluoroethyl)phosphat”, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2010.

- [Jia11] D. Jiang, D. Meng, J. Wu, „Density functional theory for differential capacitance of planar electric double layers in ionic liquids”, *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **504**, 153-158.
- [Kaj10] A. Kajdos, A. Kvit, F. Jones, J. Jagiello, G. Yushin, „Tailoring the Pore Alignment for Rapid Ion Transport in Microporous Carbons”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 3252-3253.
- [Ker02] Z. Kerner, T. Pajkossy, „Measurements of adsorption rates of anions on Au(111) electrodes by impedance spectroscopy”, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 2055-2063.
- [Kil07a] M. S. Kilic, M. Z. Bazant, A. Ajdari, „Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. I. Double-layer charging”, *Phys. Rev. E*, 2007, **75**, 021502/1-021502/16.
- [Kil07b] M. S. Kilic, M. Z. Bazant, A. Ajdari, „Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. II. Modified Poisson-Nernst-Planck equations”, *Phys. Rev. E*, 2007, **75**, 021503/1-021503/11.
- [Kolb86] D. M. Kolb, J. Schneider, „Surface Reconstruction In Electrochemistry: Au(100)-(5 x 20), Au(111)-(1 x 23) and Au(110)-(1 x 2)”, *Electrochim. Acta*, 1986, **31**, 929-936.
- [Kolb00] D. M. Kolb, „Structure studies of metal electrodes by in-situ scanning tunneling microscopy”, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2387-2402.
- [Kolb01] D. M. Kolb, „Elektrochemische Oberflächenphysik“, *Angew. Chem.*, 2001, **113**, 1198-1220.
- [Kon11] S. Kondrat, A. Kornyshev, „Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, **23**, 022201 (5pp).
- [Kor82] A. A. Kornyshev, W. Schmickler, M. A. Vorotyntsev, „Nonlocal electrostatic approach to the problem of a double layer at a metal-electrolyte interface”, *Phys. Rev. B*, 1982, **25**, 5244-5256.
- [Kor89] A. A. Kornyshev, „Metal electrons in the double layer theory”, *Electrochim. Acta*, 1989, **34**, 1829-1847.
- [Kor07] A. A. Kornyshev, „Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change?”, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 5545-5557.

- [Kro06] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, „Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13427-13434.
- [Lai12] S. C. S. Lai, A. N. Patel, K. McKelvey, P. R. Unwin, „Definitive Evidence for Fast Electron Transfer at Pristine Basal Plane Graphite from High-Resolution Electrochemical Imaging”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 5405-5408.
- [Lam09] S. Lamperski, C. W. Outhwaite, L. B. Bhuiyan, „The Electric Double-Layer Differential Capacitance at and near Zero Surface Charge for a Restricted Primitive Model Electrolyte”, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 8925-8929.
- [Lar08] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, „Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2730-2731.
- [Lauw09] Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos, F. A. M. Leermakers, „Room-Temperature Ionic Liquids: Excluded Volume and Ion Polarizability Effects in the Electrical Double-Layer Structure and Capacitance”, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 117801 (4 p.).
- [Lauw10] Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos, A. Nelson, F. A. M. Leermakers, „Electrical Double-Layer Capacitance in Room Temperature Ionic Liquids: Ion-Size and Specific Adsorption Effects”, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 11149-11154.
- [Lauw12] Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos, V. Lockett, B. Akgun, W. A. Hamilton, A. R. J. Nelson, „Structure of [C₄mpyr][NTf₂] Room-Temperature Ionic Liquid at Charged Gold Interfaces”, *Langmuir*, 2012, **28**, 7374-7381.
- [Lev97] M. Levlin, A. Laakso, H. E. M. Niemi, P. Hautojärvi, „Evaporation of gold thin films on mica: effect of evaporation parameters”, *Applied Surface Science*, 1997, **115**, 31-38.
- [Lew09] A. Lewandowski, A. Świdarska-Moczek, „Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries – An overview of electrochemical studies”, *J. Power Sources*, 2009, **194**, 601-609.
- [Li11] Z. Lin, Y. Liu, Y. Yao, O. J. Hildreth, Z. Li, K. Moon, C. Wong, „Superior Capacitance of Functionalized Graphene”, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 7120-7125.
- [Lin03] L. G. Lin, Y. Wang, J. W. Yan, Y. Z. Yuan, J. Xiang, B. W. Mao, „An in situ STM study on the long-range surface restructuring of Au(1 1 1) in a non-chloroaluminated ionic liquid”, *Electrochem. Commun.*, 2003, **5**, 995-999.
- [Liu85] S. H. Liu, „Fractal model for the ac Response of a Rough Interface”, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 529-532.

- [Loc08] V. Lockett, R. Sedev, J. Ralston, M. Horne, T. Rodopoulos, „Differential Capacitance of the Electrical Double Layer in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Influence of Potential, Cation Size, and Temperature”, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 7486-7495.
- [Loc10] V. Lockett, M. Horne, R. Sedev, T. Rodopoulos, J. Ralston, „Differential capacitance of the double layer at the electrode/ionic liquids interface”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 12499-12512.
- [Loth10] M. S. Loth, B. Skinner, B. I. Shklovskii, „Anomalous large capacitance of an ionic liquid described by the restricted primitive model”, *Phys. Rev. E*, 2010, **82**, 056102 (7 p.).
- [Lyn12] R. M. Lynden-Bell, A. I. Frolov, M. V. Fedorov, „Electrode screening by ionic liquids”, 2012, **14**, 2693-2701.
- [Mac10] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, P. C. Howlett, M. Forsyth, „Ionic liquids and reactions at the electrochemical interface”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1659-1669.
- [Mah08] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, „Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids”, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 2884-2891.
- [Mar88] Y. Marcus, „Ionic Radii in Aqueous Solutions”, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 1475-1498.
- [Mer11] C. Merlet, M. Salanne, B. Rotenberg, P. A. Madden, „Imidazolium Ionic Liquid Interfaces with Vapor and Graphite: Interfacial Tension and Capacitance from Coarse-Grained Molecular Simulations”, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 16613-16618.
- [Mez08] M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schöder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann, H. Dosch, „Molecular Layering of Fluorinated Ionic Liquids at a Charged Sapphire (0001) Surface”, *Science*, 2008, **322**, 424-428.
- [Mez09] M. Mezger, S. Schramm, H. Schröder, H. Reichert, M. Deutsch, E. J. De Souza, J. S. Okasinski, B. M. Ocko, V. Honkimäki, H. Dosch, „Layering of [BMIm]⁺-based ionic liquids at a charged sapphire interface”, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 094701 (9 p.).
- [Mil10] J. R. Miller, R. A. Outlaw, B. C. Holloway, „Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance”, *Science*, 2010, **329**, 1637-1639.
- [Moo83] W. J. Moore, D. O. Hummel, „Physikalische Chemie“, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1983.

- [Mül66] K. Müller, H. Viefhaus, „Orientierung von Goldaufdampfschichten“, *Z. Naturforschg.*, 1966, **21a**, 1726.
- [Nam10] M. Namazian, C. Y. Lin, M. L. Coote, „Benchmark Calculations of Absolute Reduction Potential of Ferricinium/Ferrocene Couple in Nonaqueous Solutions“, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 2721-2725.
- [Nan97] C. Nanjundiah, S. F. McDevitt, V. R. Koch, „Differential Capacitance Measurements in Solvent-Free Ionic Liquids at Hg and C Interfaces“, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 3392-3397.
- [Nev06a] R. S. Neves, E. de Robertis, A. J. Motheo, „Capacitance dispersion in EIS measurements of halide adsorption on Au(210)“, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 1215-1224.
- [Nev06b] R. S. Neves, E. de Robertis, A. J. Motheo, „Capacitance dispersion in electrochemical impedance spectroscopy measurements of iodide adsorption on Au(111)“, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**, 1379-1386.
- [Nog04] C. Nogues, M. Wanunu, „A rapid approach to reproducible, atomically flat gold films on mica“, *Surface Science*, 2004, **573**, L383-L389.
- [Old08] K. B. Oldham, „A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface“, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **613**, 131-138.
- [Ole10] L. H. Olesen, M. Z. Bazant, H. Bruus, „Strongly nonlinear dynamics of electrolytes in large ac voltages“, *Phys. Rev. E*, 2010, **82**, 011501 (29 p.).
- [Ora02] M. E. Orazem, P. Shukla, M. A. Membrino, „Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements“, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 2027-2034.
- [Osc10] M. Oschatz, E. Kockrick, M. Rose, L. Borchardt, N. Klein, I. Senkovska, T. Freudenberg, Y. Korenblit, G. Yushin, S. Kaskel, „A cubic ordered, mesoporous carbide-derived carbon for gas and energy storage applications“, *Carbon*, 2010, **48**, 3987-3992.
- [Out83] C. W. Outhwaite, L. B. Bhuiyan, „An improved modified Poisson–Boltzmann equation in electric-double-layer theory“, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1983, **79**, 707-718.
- [Paj94] T. Pajkossy, „Impedance of rough capacitive electrodes“, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **364**, 111-125.
- [Paj96] T. Pajkossy, T. Wandlowski, D. M. Kolb, „Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes“, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **414**, 209-220.

- [Paj97] T. Pajkossy, „Capacitance dispersion on solid electrodes: anion adsorption studies on gold single crystal electrodes”, *Solid State Ionics*, 1997, **94**, 123-129.
- [Paj05] T. Pajkossy, „Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions - Surface roughness, CPE and related issues”, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 1997-2003.
- [Paj08] T. Pajkossy, D. M. Kolb, „Anion-adsorption-related frequency-dependent double layer capacitance of the platinum-group metals in the double layer region”, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 7403-7409.
- [Paj11a] T. Pajkossy, „Atypical electric behavior of the double layer. Experimental case studies: Rh(111) in aqueous HCl solutions, and Au(111) in an ionic liquid, BMIPF₆*”, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 259-268.
- [Paj11b] T. Pajkossy, D. M. Kolb, „The interfacial capacitance of Au(100) in an ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate”, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 284-286.
- [Paj11c] T. Pajkossy, „Response to the Commentary of Marcel Drüscler and Bernhard Roling on ‘The interface between Au(111) and an ionic liquid’”, 2011, **56**, 7246-7247.
- [Pan06] G. B. Pan, W. Freyland, „2D phase transition of PF₆ adlayers at the electrified ionic liquid/Au(111) interface”, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **427**, 96-100.
- [Pan07] G. B. Pan, W. Freyland, „In situ STM investigation of spinodal decomposition and surface alloying during underpotential deposition of Cd on Au(111) from an ionic liquid”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 3286-3290.
- [Pap96] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, „The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications”, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 3099-3108.
- [Par90] R. Parsons, „Electrical Double Layer: Recent Experimental and Theoretical Developments”, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 813-826.
- [Put89] A. Putnam, B. L. Blackford, M. H. Jericho, and M. O. Watanabe, „Surface Topography Study of Gold deposited on Mica using scanning tunneling Microscopy: Effect of Mica Temperature”, *Surface Science*, 1989, **217**, 276-288.
- [Rag08] P. Ragupathy, H. N. Vasan, N. Munichandraiah, „Synthesis and Characterization of Nano-MnO₂ for Electrochemical Supercapacitor Studies”, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**, A34-A40.

- [Ran71] J. P. Randin, E. Yeager, „Differential Capacitance Study of Stress-Annealed Pyrolytic Graphite Electrodes”, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, **118**, 711-714.
- [Ran72] J. P. Randin, E. Yeager, „Differential Capacitance Study on the Basal Plane of Stress-Annealed Pyrolytic Graphite”, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, **36**, 257-276.
- [Ran75] J. P. Randin, E. Yeager, „Differential Capacitance Study on the Edge Orientation of Pyrolytic Graphite and Glassy Carbon Electrodes”, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, **58**, 313-322.
- [Reed07] S. K. Reed, O. J. Lanning, P. A. Madden, „Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode”, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 084704 (13 p.).
- [Riv04] S. Rivera-Rubero, S. Baldelli, „Surface Spectroscopy of Room-temperature Ionic Liquids on a Platinum Electrode: A Sum Frequency Generation Study”, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 15133-15140.
- [Rob92] K. M. Robinson, I. K. Robinson, W. E. O’Grady, „Structure of Au(100) and Au(111) single crystals surfaces prepared by flame annealing”, *Surf. Sci.*, 1992, **262**, 387-394.
- [Rol12a] B. Roling, M. Drüschler, „Comments on “Intrinsic limitations of impedance measurements in determining electric double layer capacitances” by H. Wang and L. Pilon [Electrochim. Acta 63 (2012) 55]”, *Electrochim. Acta*, 2012, **76**, 526-528.
- [Rol12b] B. Roling, M. Drüschler, B. Huber, „Slow and fast capacitive process taking place at the ionic liquid/electrode interface”, *Faraday Discuss.*, 2012, **154**, 303-311.
- [Rom06] C. Romero, S. Baldelli, „Sum Frequency Generation Study of the Room-Temperature Ionic Liquids/Quartz Interface”, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6213-6223.
- [Rov86] M. Rovere, M. P. Tosi, „Structure and dynamics of molten salts”, *Rep. Prog. Phys.*, 1986, **49**, 1001-1081.
- [San06] V. O. Santos, Jr., M. B. Alves, M. S. Carvalho, P. A. Z. Suarez, J. C. Rubim, „Surface-Enhanced Raman Scattering at the Silver Electrode/Ionic Liquid (BMIPF₆) Interface”, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 20379-20385.
- [Schei75] W. Scheider, „Theory of the Frequency Dispersion of Electrode Polarization. Topology of Networks with Fractional Power Frequency Dependence”, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 127-136.
- [Schm86] W. Schmickler, D. Henderson, „New Models for the Structure of the Electrochemical Interface”, *Prog. Surf. Sci.*, 1986, **22**, 323-420.

- [Schm96] W. Schmickler, „Electronic Effects in the Electric Double Layer”, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 3177-3200.
- [Schm10] W. Schmickler, E. Santos, „Interfacial Electrochemistry“, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2nd Edition, 2010.
- [Sed00] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, „Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids”, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 2275-2287.
- [Si12] X. Si, S. Li, Y. Wang, S. Ye, T. Yan, „Effects of Specific Adsorption on the Differential Capacitance of Imidazolium-Based Ionic Liquid Electrolytes”, *Chem. Phys. Chem.*, 2012, **13**, 1671-1676.
- [Sii10a] L. Siinor, K. Lust, E. Lust, „Electrical Double Layer Capacitance at Bi(111)|1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Interface as a Function of the Electrode Potential”, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, F83-F87.
- [Sii10b] L. Siinor, K. Lust, E. Lust, „Influence of anion composition and size on the double layer capacitance for Bi(111)|room temperature ionic liquid interface”, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 1058-1061.
- [Sil12] F. B. Sillars, S. I. Fletcher, M. Mirzaeian, P. J. Hall, „Variation of electrochemical capacitor performance with room temperature ionic liquid electrolyte viscosity and ion size”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 6094-6100.
- [Silv08] F. Silva, C. Gomes, M. Figueiredo, R. Costa, A. Martins, C. M. Pereira, „The electrical double layer at the [BMIM][PF₆] ionic liquid/electrode interface – Effect of temperature on the differential capacitance”, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **622**, 153-160.
- [Sim08] P. Simon, Y. Gogotsi, „Materials for electrochemical capacitors”, *Nature Mat.*, 2008, **7**, 845-854.
- [Sin11] P. R. Singh, X. Zeng, „Size-Dependent Intercalation of Ions into Highly Oriented Pyrolytic Graphite in Ionic Liquids: An Electrochemical Atomic Force Microscopy Study”, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 17429-17439.
- [Ski10] M. S. Loth, B. Skinner, B. I. Shklovskii, „Non-mean-field theory of anomalously large double layer capacitance”, *Phys. Rev. E*, 2010, **82**, 016107 (16 p.).
- [Ski11] B. Skinner, T. Chen, M. S. Loth, B. I. Shklovskii, „Theory of volumetric capacitance of an electric double layer supercapacitor”, *Phys. Rev. E*, 2011, **83**, 056102 (10 p.).

- [Sno06] G. A. Snook, A. S. Best, A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, „Evaluation of a $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ reference electrode for use in room temperature ionic liquids”, *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, 1405-1411.
- [Sro12] H. M. Srou, N. Giroud, H. Rouault, C. C. Santini, „Ionic Liquids: Potential Electrolytes for Lithium-Ion Batteries”, *Electrochem. Soc. Trans.*, 2012, **41**, 23-28.
- [Ste24] O. Stern, „Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht“, *Z. Elektrochem.*, 1924, **30**, 508-516.
- [Su05] B. Su, H. H. Girault, „Absolute Standard Redox Potential of Monolayer-Protected Gold Nanoclusters”, *J. Phys. Chem. B. Lett.*, 2005, **109**, 11427-11431.
- [Su09] Y. Z. Su, Y. C. Fu, J. W. Yan, Z. B. Chen, B. W. Mao, „Double Layer of $\text{Au}(100)$ /Ionic Liquid Interface and Its Stability in Imidazolium-Based Ionic Liquids”, *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 5250-5253.
- [Su10] Y. Z. Su, Y. C. Fu, Y. M. Wei, J. W. Yan, B. W. Mao, „The Electrode/Ionic Liquid Interface: Electric Double Layer and Metal Electrodeposition”, *Chem. Phys. Chem.*, 2010, **11**, 2764-2778.
- [Su13] Y. Su, J. Yan, M. Li, M. Zhang, B. Mao, „Electric Double Layer of $\text{Au}(100)$ /Imidazolium-Based Ionic Liquids Interface: Effect of Cation Size”, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 205-212.
- [Taz10] S. Tazi, M. Salanne, C. Simon, P. Turq, M. Pounds, P. A. Madden, „Potential-Induced Ordering Transition of the Adsorbed Layer at the Ionic Liquid/Electrified Metal Interface”, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 8453-8459.
- [Tie12] S. Tiedt, „Untersuchung zur Leitfähigkeit ionischer Flüssigkeiten und Entwicklung einer neuen Messzelle“, Vertiefungsbericht im Rahmen des physikalisch-chemischen Forschungspraktikums, PC-MPR-2d, AG Prof. Dr. Roling, Betreuer: B. Huber, M. Drüschler, Philipps-Universität Marburg, 2012.
- [Tok04] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, M. Watanabe, „Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species”, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16593-16600.
- [Tok05] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, M. Watanabe, „Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation”, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 6103-6110.
- [Tok06] H. Tokuda, K. Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, „Physicochemical Properties and Structures of Room-Temperature

- Ionic Liquids. 3. Variation of Cationic Structures”, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 2833-2839.
- [Tor80] G. M. Torrie, J. P. Valleau, „Electrical double layers. I. Monte Carlo study of a uniformly charged surface”, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 5807-5816.
- [Tru10] M. Trulsson, J. Algotsson, J. Forsman, C. E. Woodward, „Differential Capacitance of Room Temperature Ionic Liquids: The Role of Dispersion Forces”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 1191-1195.
- [Vat10] J. Vatamanu, O. Borodin, G. D. Smith, „Molecular Insights into the Potential and Temperature Dependences of the Differential Capacitance of a Room-Temperature Ionic Liquid at Graphite Electrodes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14825-14833.
- [Vat11a] J. Vatamanu, O. Borodin, G. D. Smith, „Molecular Simulations of the Electric Double Layer Structure, Differential Capacitance, and Charging Kinetics for N-Methyl-N-propylpyrrolidinium Bis(fluorosulfonyl)imide at Graphite Electrodes”, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 3073-3084.
- [Vat11b] J. Vatamanu, L. Cao, O. Borodin, D. Bedrov, G. D. Smith, „On the Influence of Surface Topography on the Electric Double Layer Structure and Differential Capacitance of Graphite/Ionic Liquid Interfaces”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 2267-2272.
- [Vat12] J. Vatamanu, O. Borodin, D. Bedrov, G. D. Smith, „Molecular Dynamics Simulation Study of the Interfacial Structure and Differential Capacitance of Alkylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [C_nmim][TFSI] Ionic Liquids at Graphite Electrodes”, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 7940-7951.
- [Vie67] H. Viefhaus, „Epitaktische Goldaufdampfschichten im Hochvakuum“, *Z. Naturforschg.*, 1967, **22a**, 2123.
- [Vil07] J. Vila, L. M. Varela, O. Cabeza, „Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids”, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 7413-7417.
- [Wak09] D. Wakeham, R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, „Influence of Temperature and Molecular Structure on Ionic Liquid Solvation Layers”, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 5961-5966.
- [Wal11] T. Waldmann, H. Huang, H. E. Hoster, O. Höfft, F. Endres, R. J. Behm, „Imaging an Ionic Liquid Adlayer by Scanning Tunneling Microscopy at the Solid/Vacuum Interface“, *Chem. Phys. Chem.*, 2011, **12**, 2565-2567.
- [Wall11] J. Wallauer, „Untersuchung der elektrochemischen Doppelschicht zwischen ionischen Flüssigkeiten und einer Goldelektrode“, Vertiefungsbericht im Rahmen des physikalisch-chemischen Forschungspraktikums, PC-MPR-2d,

AG Prof. Dr. Roling, Betreuer: M. Drüschler, Philipps-Universität Marburg, 2011.

- [Wan12] H. Wang, L. Pilon, „Intrinsic limitations of impedance measurements in determining electric double layer capacitances”, *Electrochim. Acta*, 2012, **63**, 55-63.
- [Wang10] S. Wang, S. Li, Z. Cao, T. Yan, „Molecular Dynamic Simulations of Ionic Liquids at Graphite Surface”, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 990-995.
- [Was08] P. Wasserscheid, T. Welton, „Ionic Liquids in Synthesis”, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [Wed04] G. Wedler, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [Wei08] H. Weingärtner, „Zum Verständnis ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene: Fakten, Probleme und Kontroversen“, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 664-682.
- [Wil82] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, „Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis”, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1263-1264.
- [Wil92] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, „Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids”, *Chem. Commun.*, 1992, 965-967.
- [Xia12] J. Xiao, S. Ditze, M. Chen, F. Buchner, M. Stark, M. Drost, H. P. Steinrück, J. M. Gottfried, H. Marbach, „Temperature-Dependent Chemical and Structural Transformations from 2H-tetraphenylporphyrin to Copper(II)-Tetraphenylporphyrin on Cu(111)”, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 12275-12282.
- [Yok10] Y. Yokota, T. Harada, K. Fukui, „Direct observation of layered structures at ionic liquid/solid interfaces by using frequency-modulation atomic force microscopy”, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 8627-8629.
- [Yan11] X. Yang, J. Zhu, L. Qiu, D. Li, „Bioinspired Effective Prevention of Restacking in Multilayered Graphene Films: Towards the Next Generation of High-Performance Supercapacitors”, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2833–2838.
- [Yang07] X. Yang, Y. Wang, H. Xiong, Y. Xia, „Interfacial synthesis of porous MnO₂ and its application in electrochemical capacitor”, *Electrochim. Acta*, 2007, **53**, 752-757.
- [Yos12] S. Yoshimoto, R. Taguchi, R. Tsuji, H. Ueda, K. Nishiyama, „Dependence on the crystallographic orientation of Au for the potential window of the electrical

- double-layer region in imidazolium-based ionic liquids”, *Electrochem. Commun.*, 2012, **20**, 26-28.
- [Yua10] Y. X. Yuan, T. C. Niu, M. M. Xu, J. L. Yao, R. A. Gu, „Probing the adsorption of methylimidazole at ionic liquids/Cu electrode interface by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy”, *J. Raman Spectros.*, 2010, **41**, 516-523.
- [Yuan09] H. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Iwasa, „High-Density Carrier Accumulation in ZnO Field-Effect Transistors Gated by Electric Double Layers of Ionic Liquids”, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1046-1053.
- [Yuan10] H. Yuan, H. Shimotani, J. Ye, S. Yoon, H. Aliah, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Y. Iwasa, „Electrostatic and Electrochemical Nature of Liquid-Gated Electric-Double-Layer Transistors Based on Oxide Semiconductors”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 18402-18407.
- [Zei06] S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres, „Electrodeposition of Nano- and Microcrystalline Aluminium in Three Different Air and Water Stable Ionic Liquids”, *Chem. Phys. Chem.*, 2006, **7**, 1535-1543.
- [Zei07] S. Zein El Abedin, M. Pölleth, S. A. Meiss, J. Janek, F. Endres, „Ionic liquids as green electrolytes for the electrodeposition of nanomaterials”, *Green Chem.*, 2007, **9**, 549-553.
- [Zh12] C. Zhao, A. M. Bond, X. Lu, „Determination of Water in Room Temperature Ionic Liquids by Cathodic Stripping Voltammetry at a Gold Electrode”, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 2784-2791.
- [Zha05] J. Zhang, A. M. Bond, „Practical considerations associated with voltammetric studies in room temperature ionic liquids”, *Analyst*, 2005, **130**, 1132-1147.
- [Zhan12] X. Zhang, Y. X. Zhong, J. W. Yan, Y. Z. Su, M. Zhang, B. W. Mao, „Probing double layer structures of Au(111)–BMIPF₆ ionic liquid interfaces from potential-dependent AFM force curves”, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 582-584.
- [Zhao11] H. Zhao, „Diffuse-charge dynamics of ionic liquids in electrochemical systems”, *Phys. Rev. E*, 2011, **84**, 051504 (10 p.).
- [Zhe10] J. P. Zheng, P. C. Goonetilleke, C. M. Pettit, D. Roy, „Probing the electrochemical double layer of an ionic liquid using voltammetry and impedance spectroscopy: A comparative study of carbon nanotube and glassy carbon electrodes in [EMIM]⁺[EtSO₄]⁻”, *Talanta*, 2010, **81**, 1045-1055.
- [Zho10] W. Zhou, S. Inoue, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, T. Miyamae, D. Kim, Y. Katayama, Y. Ouchi, „Double layer structure and adsorption/desorption hysteresis of neat ionic liquid on Pt electrode surface — an in-situ IR-visible

sum-frequency generation spectroscopic study”, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 672-675.

- [Zhu11] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, R. S. Ruoff, „Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene”, *Science*, 2011, **332**, 1537-1541.
- [Zol98] P. Zoltowski, „On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour”, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **443**, 149-154.

H₂O oder Methanol bei RT gegeben. Die Reaktanden werden dabei in äquimolarer Menge eingesetzt. Die erhaltene hydrophobe IL (in unserem Fall: [EMIm]FAP **5** beziehungsweise [Pyr_{1,4}]FAP **7**) setzt sich von der wässrigen beziehungsweise methanolischen Phase ab und kann leicht separiert werden. Die Aufreinigung erfolgt über mehrmaliges Waschen mit Wasser, wobei über Zugabe von AgNO₃ zu einer Probe der IL auf den Restgehalt an Cl⁻-Ionen geprüft wird. Trocknung bei vermindertem Druck (13,3 Pa) und erhöhter Temperatur (90 °C bis 100 °C) über 12 bis 24 h liefert die wasserfreie, reine IL in nahezu quantitativer Ausbeute bezogen auf die Umsetzung der Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphorsäure **3**.

FAP⁻-ILs zeichnen sich dadurch aus, dass sie 10-mal weniger Wasser aufnehmen als die entsprechenden PF₆⁻-ILs und auch deutlich geringere Mengen als die vergleichbaren TFSI⁻-ILs [Ign05] ([Pyr_{1,4}]FAP: 3500 ppm *versus* [Pyr_{1,4}]TFSI: 14800 ppm). Bereits durch die oben beschriebene Syntheseroute mit anschließender Aufarbeitung und Trocknung können Restwassergehalte von lediglich 10 bis 15 ppm erzielt werden. Dabei sind die ILs äußerst hydrolysestabil. Neben der Eigenschaft, äußerst hydrophob zu sein, zeichnen sich FAP⁻-ILs dadurch aus, dass sie bereits bei sehr niedrigen Temperaturen flüssig sind (mp([EMIm]FAP) = -37 °C; mp([Pyr_{1,4}]FAP) < -50 °C) und sich erst bei sehr hohen Temperaturen zersetzen (dp([EMIm]FAP) = 300 °C; dp([Pyr_{1,4}]FAP) = 250 °C) [Ign05]. Zudem zeigen FAP⁻-ILs ein sehr breites elektrochemisches Fenster von bis zu 7 V (ΔE ([EMIm]FAP) = 6,5 V; ΔE ([Pyr_{1,4}]FAP) = 6,6 V), eine deutlich geringere Viskosität als die entsprechenden PF₆⁻-ILs und eine moderate Leitfähigkeit von wenigen mS/cm bei RT (σ_{DC} ([EMIm]FAP; T = 20 °C) = 4,4 mS/cm) [Ign05].

8.2 WEITERE MESSUNGEN VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN AN Au(111) UND H.O.P.G.

In diesem Kapitel werden bisher nicht veröffentlichte Ergebnisse unserer elektrochemischen Untersuchungen der Systeme [EMIm]FAP | Au(111) sowie [Pyr_{1,4}]FAP | Au(111) präsentiert. Zudem werden Resultate für Experimente an den Systemen [HMIIm]FAP | Au(111), [EMIm]TFSI | Au(111) und [Pyr_{1,4}]TFSI | Au(111) vorgestellt. Schließlich werden Resultate von Untersuchungen der Phasengrenzfläche IL | H.O.P.G. diskutiert.

[HMIIm]FAP lag ebenso wie [EMIm]FAP und [Pyr_{1,4}]FAP in hochreiner Form vor (Kundensynthese, Merck KGaA). Die ILs [EMIm]TFSI und [Pyr_{1,4}]TFSI (Reinheit jeweils 99%) wurden von dem Unternehmen IoLiTec GmbH bezogen, über mehrere Stunden bei 10⁻⁵ mbar und 60 °C getrocknet und anschließend in einer Handschuhbox ebenso wie die FAP-ILs aufbewahrt.

8.2.1 ELEKTROCHEMISCHE STABILITÄTEN, SPEZIFISCHE IONENLEITFÄHIGKEITEN UND POTENTIALABHÄNGIGKEIT DER DIFFERENTIELLEN KAPAZITÄT IM ÜBERBLICK

Im Folgenden sind CVs der Systeme [EMIm]FAP | Au(111), [HMIIm]FAP | Au(111), [Pyr_{1,4}]FAP | Au(111), [EMIm]TFSI | Au(111) und schließlich [Pyr_{1,4}]TFSI | Au(111) dargestellt, welche im Anschluss kurz diskutiert werden.

○ [EMIm]FAP | Au(111):

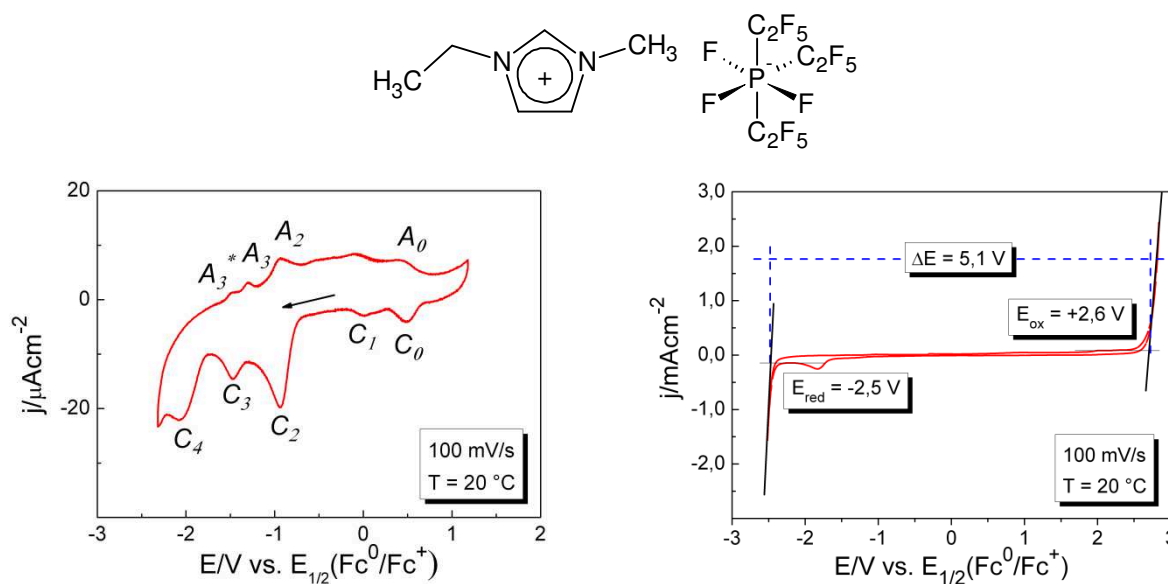


Abbildung A2: CV des Systems [EMIm]FAP | Au(111), aufgenommen mit einer Scanrate von 100 mV/s bei einer Temperatur von 20 °C.

○ [HMIIm]FAP | Au(111):

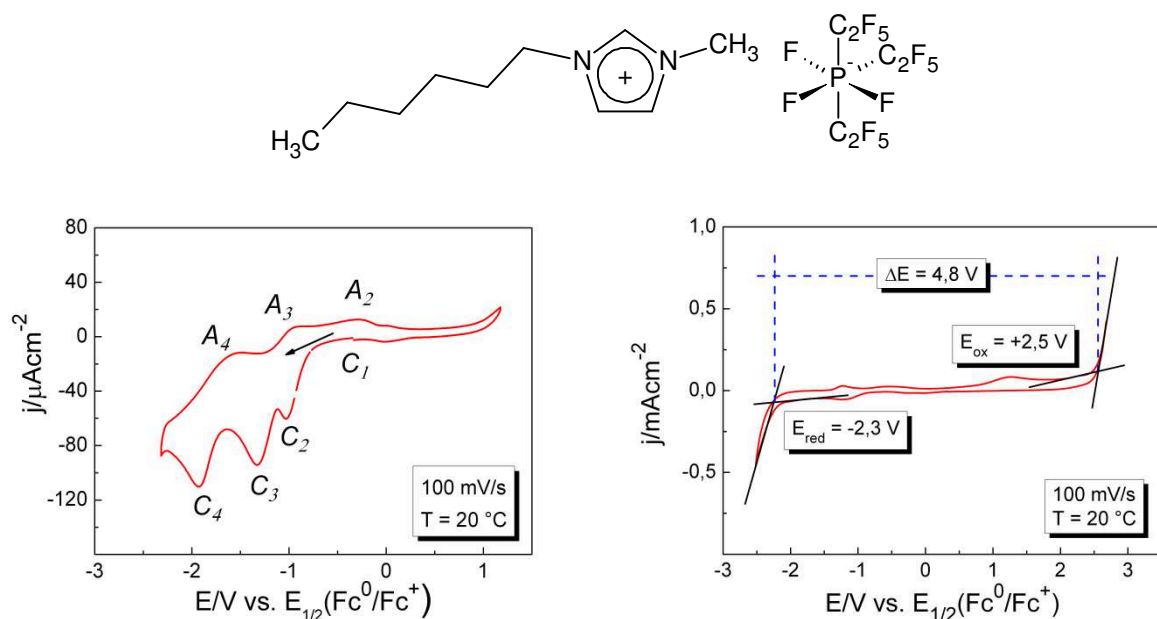


Abbildung A3: CV des Systems [HMIIm]FAP | Au(111), aufgenommen mit einer Scanrate von 100 mV/s bei einer Temperatur von 20°C .

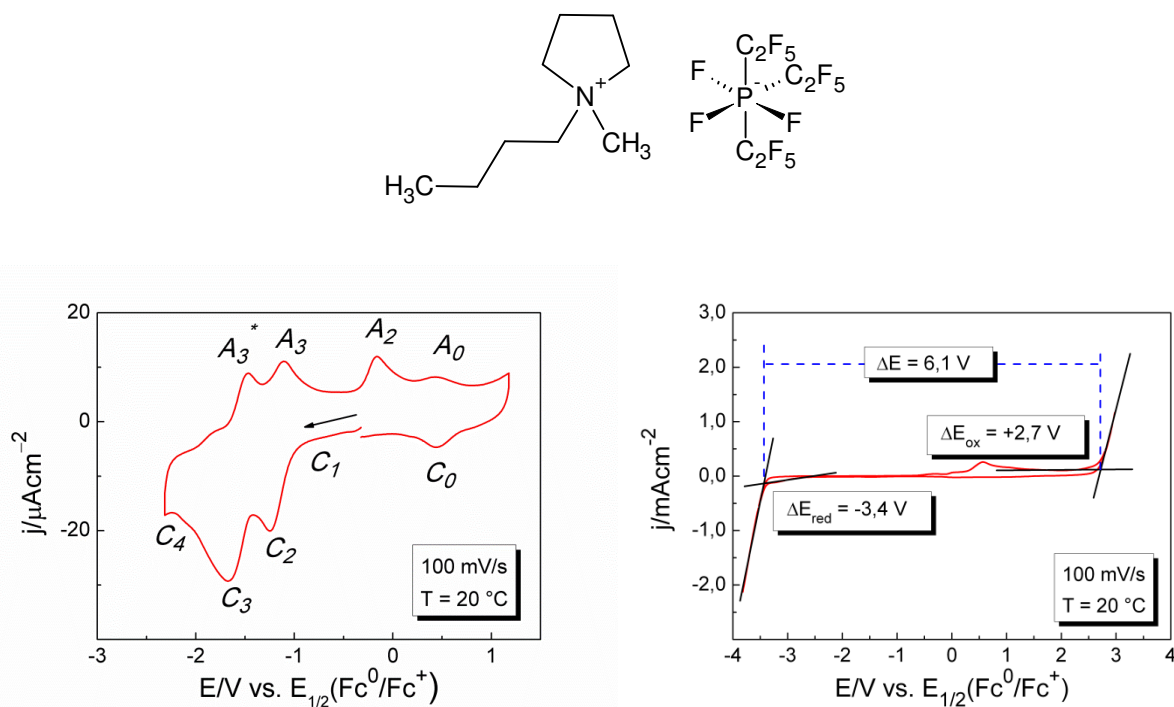
○ [Pyr_{1,4}]FAP | Au(111):

Abbildung A4: CV des Systems [Pyr_{1,4}]FAP | Au(111), aufgenommen mit einer Scanrate von 100 mV/s bei einer Temperatur von 20°C .

○ [EMIm]TFSI | Au(111)

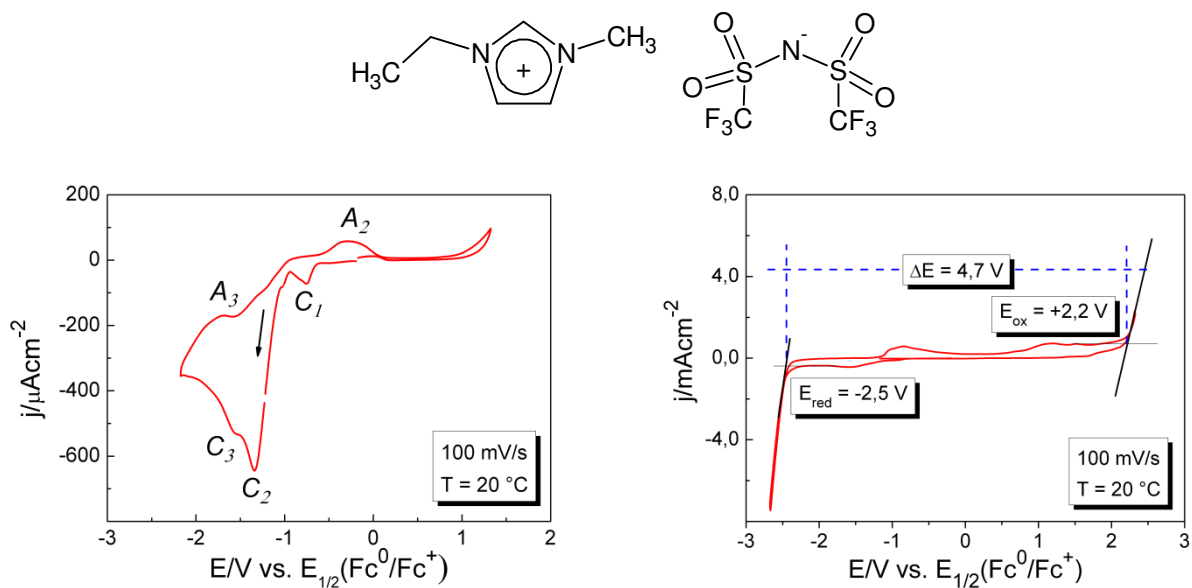


Abbildung A5: CV des Systems [EMIm]TFSI | Au(111), aufgenommen mit einer Scanrate von 100 mV/s bei einer Temperatur von 20°C .

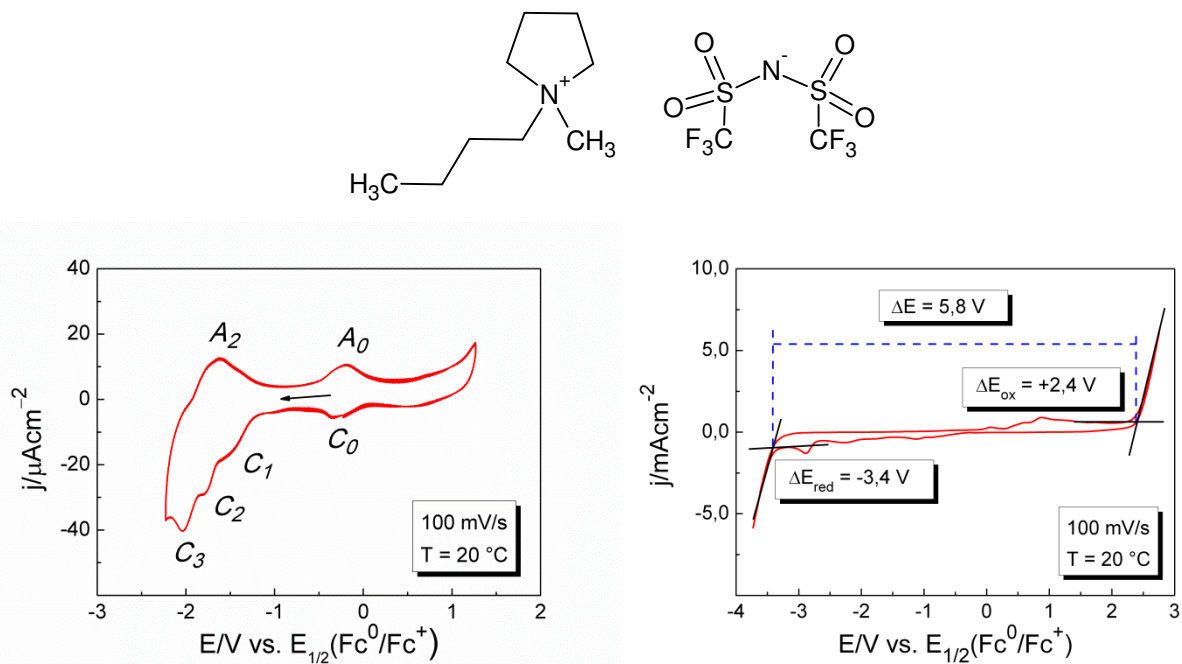
○ [Pyr_{1,4}]TFSI | Au(111)

Abbildung A6: CV des Systems [Pyr_{1,4}]TFSI | Au(111), aufgenommen mit einer Scanrate von 100 mV/s bei einer Temperatur von 20°C .

Tab. A1: Übersicht über elektrochemische Stabilitätsfenster ausgewählter ILs, aufgenommen mit einer Scanrate von 100 mV/s bei einer Temperatur von 20 °C.

IL	E_{red} vs. $E_{1/2}(Fc^0/Fc^+) / [V]$	E_{ox} vs. $E_{1/2}(Fc^0/Fc^+) / [V]$	$\Delta E / [V]$
[EMIm]FAP	-2,5	+2,6	5,1
[HMIIm]FAP	-2,3 (-2,6 [Mah08])	+2,5 (+2,0 [Mah08])	4,8
[Pyr _{1,4}]FAP	-3,4 (-2,9 [Ign05])	+2,7 (+3,7 [Ign05])	6,1
[EMIm]TFSI	-2,5 (-2,2 [Mah08])	+2,2 (+2,0 [Mah08])	4,7
[Pyr _{1,4}]TFSI	-3,4 (-2,8 [Mah08])	+2,4 (+1,4 [Mah08])	5,8

Die aufgenommenen CVs zeigen deutliche Unterschiede im kapazitiven Regime bezüglich der Anzahl und Lage der auftretenden Stromdichtemaxima. Eine detaillierte Diskussion soll an dieser Stelle nicht erfolgen. Bezüglich der CVs von [EMIm]FAP und [Pyr_{1,4}]FAP wurden entsprechende Interpretationen bereits vorgestellt und kritisch diskutiert, siehe Kapitel 3.1 und 3.2.

In Tabelle A1 sind die Grenzen des elektrochemischen Stabilitätsbereichs der ILs [EMIm]FAP, [HMIIm]FAP, [Pyr_{1,4}]FAP, [EMIm]TFSI und [Pyr_{1,4}]TFSI gegenüber $E_{1/2}(Fc^0/Fc^+)$ angegeben. Die Grenzen wurden über die Tangentenmethode ermittelt, bei welcher der Schnittpunkt aus der Tangenten an die Stromdichtekurve vor dem steilen Anstieg und der Tangenten an die Kurve im Bereich des steilen Anstiegs als Zersetzungspotential definiert wird. Die Imidazolium-ILs weisen untereinander ähnliche kathodische Zersetzungspotentiale auf. Die kathodischen Zersetzungspotentiale der Pyrrolidinium-ILs sind deutlich negativer. Bei vergleichbaren anodischen Zersetzungspotentialen führt dies dazu, dass [Pyr_{1,4}]FAP mit 6,1 V das breiteste elektrochemische Fenster der untersuchten FAP⁻-ILs besitzt. Im Vergleich zu [EMIm]TFSI liegt das anodische Limit bei [EMIm]FAP positiver, was auf eine höhere Stabilität des FAP⁻-Ions gegenüber einer Oxidation hindeutet. Interessant ist der Vergleich mit Literaturwerten für die elektrochemischen Zersetzungspotentiale von [Pyr_{1,4}]FAP [Ign05]. Hier kann man bezüglich der Werte für das kathodische und das anodische Limit signifikante Unterschiede feststellen. Allerdings wurde von Ignat'ev et al. eine Glaskohlenstoffelektrode eingesetzt und die ILs wurden nicht in Reinform sondern als 0,5 mol/L-Lösung in ACN untersucht. Das positivere Zersetzungspotential bei Einsatz von Glaskohlenstoff als Elektrodenpotential kann ein Hinweis darauf sein, dass Au oxidiert wird, ehe das eigentliche anodische Zersetzungspotential der IL erreicht ist. Das weniger negative kathodische Zersetzungslimit an Glaskohlenstoff kann eventuell auf einen höheren Wassergehalt der von den Autoren untersuchten IL hindeuten. Untersuchungen an Systemen IL/Wasser haben gezeigt, dass das Stabilitätsfenster schon bei Existenz geringster Wasserspuren – insbesondere im kathodischen Bereich – deutlich schmaler ausfällt [Mah08]. Zudem geben die Autoren nicht an, bei welcher Temperatur und mit welcher Vorschubgeschwindigkeit sie die Messung durchgeführt haben. Beide Parameter haben jedoch einen erheblichen Einfluss auf die Breite des elektrochemischen Fensters, was in ersten systematischen Untersuchungen im Rahmen einer in unserer Gruppe vor kurzem begonnenen Bachelorarbeit bereits gezeigt werden konnte. In dieser Arbeit soll hierauf nicht detailliert eingegangen werden. Schließlich wird auch nicht angegeben, über welche Methode das Fenster bestimmt wurde. So können neben der Tangentenmethode noch Stromdichtelimits

als Indikatoren für das Erreichen der Zersetzungspotentiale gewählt werden. Typisch sind hierfür Werte von 1 mA/cm^2 oder $0,1 \text{ mA/cm}^2$. All diese Methoden liefern jedoch sehr unterschiedliche Resultate.

In einer kürzlich erschienenen Publikation von Yoshimoto et al. wird zudem über den Einfluss der Oberflächenstruktur einer einkristallinen Au-WE auf das elektrochemische Fenster und auf die Lage der im kapazitiven Potentialbereich auftretenden Stromdichtemaxima bei verschiedenen TFSI-ILs mit Imidazolium-Ionen unterschiedlicher Alkylkettenlänge berichtet [Yos12]. Die Autoren stellten fest, dass sowohl die Struktur der Au-Oberfläche als auch die Länge der Alkylkette einen starken Einfluss auf die Wechselwirkung insbesondere der Kationen mit der Oberfläche und damit auf die Breite des elektrochemischen Stabilitätsbereichs haben.

Die Abhängigkeit des elektrochemischen Stabilitätsbereichs von dem verwendeten Elektrodenmaterial, der Temperatur sowie der verwendeten Scanrate bedingt, dass die Bedingungen, unter welchen dieser ermittelt worden ist, immer mit angegeben werden sollten, um eine Vergleichbarkeit der Werte untereinander zu ermöglichen. Was die Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial und von der Temperatur betrifft, sollte man in Hinblick auf eine gewünschte spätere Applikation das elektrochemische Fenster individuell bestimmen. Bezüglich der Methodik könnte ein Wechsel von CV auf EIS im Zersetzungsgebiet sehr vorteilhaft sein. Hier könnte die Potentialabhängigkeit des Ladungsübertragungswiderstandes R_{CT} in den Fokus gerückt werden.

Nach der Darstellung der an Au(111) gemessenen CVs werden nun in Tabelle A2 Daten für die temperaturabhängige spezifische Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit präsentiert, die für eine Reihe von ILs im Zuge der Entwicklung des Messaufbaus microcell HC bestimmt worden sind [Tie12]. Die relativ großen Fehler sind darauf zurückzuführen, dass sowohl die Unsicherheit bezüglich der Zellkonstante, die über eine Mehrfachbestimmung ermittelt wurde, als auch die Fehler der aus dem Fit erhaltenen Werte für die Volumenwiderstände im Rahmen der Fehlerfortpflanzung berücksichtigt worden sind. Dabei ist nicht beachtet worden, dass die Fehler sich teilweise auch kompensieren können. Es wurde vielmehr vom ungünstigsten Fall ausgegangen (Gleichung A1).

$$\begin{aligned} \sigma_{DC} &= \frac{l}{R_{Bulk}} \cdot C_{Cell} \\ (Gl. A1) \quad \Delta\sigma_{DC} &= \left| \frac{\partial\sigma_{DC}}{\partial R_{Bulk}} \right| \cdot \Delta R_{Bulk} + \left| \frac{\partial\sigma_{DC}}{\partial C_{Cell}} \right| \cdot \Delta C_{Cell} \\ \Delta\sigma_{DC} &= \frac{C_{Cell}}{R_{Bulk}^2} \cdot \Delta R_{Bulk} + \frac{l}{R_{Bulk}} \cdot \Delta C_{Cell} \end{aligned}$$

C_{Cell} ist die Zellkonstante, R_{Bulk} der über die Anpassung der Impedanzdaten an ein $R_{Bulk}CPE$ -Glied erhaltene Wert für den Volumenwiderstand, $\Delta\sigma_{DC}$ die Fehlergrenz der spezifischen Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit, ΔR_{Bulk} die Fehlergrenze des Volumenwiderstandes und ΔC_{Cell} die Fehlergrenze der Zellkonstante.

Tab. A2: Temperaturabhängige Werte für die spezifische Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit der ILs [EMIm]FAP, [HMIm]FAP, [Pyr_{1,4}]FAP, [EMIm]TFSI, [Pyr_{1,4}]TFSI und [Pyr_{1,4}]OTf.

Temperatur/°C	$\sigma_{DC}([EMIm]FAP) / [mS/cm]$	$\sigma_{DC}([HMIm]FAP) / [mS/cm]$	$\sigma_{DC}([Pyr_{1,4}]FAP) / [mS/cm]$
-10	$1,251 \pm 0,158$	$0,261 \pm 0,032$	$0,134 \pm 0,017$
0	$2,110 \pm 0,267$	$0,507 \pm 0,062$	$0,287 \pm 0,037$
10	$3,232 \pm 0,410$	$0,873 \pm 0,108$	$0,552 \pm 0,069$
20	$4,681 \pm 0,589$ 4,4 [Ign05]	$1,405 \pm 0,174$ 1,32 [Ign05]	$0,955 \pm 0,118$
30	$6,582 \pm 0,831$	$2,136 \pm 0,265$	$1,533 \pm 0,190$
40	$8,910 \pm 1,140$	$3,114 \pm 0,386$	$2,322 \pm 0,290$
50	$11,543 \pm 1,484$	$4,368 \pm 0,546$	$3,394 \pm 0,423$
60	$14,624 \pm 1,879$ 14,25 [Ign05]	$5,949 \pm 0,752$	$4,699 \pm 0,591$
70	$18,428 \pm 2,374$	$7,955 \pm 1,005$	$6,379 \pm 0,811$
80	$23,241 \pm 3,032$	$10,718 \pm 1,377$	$8,416 \pm 1,067$

Temperatur/°C	$\sigma_{DC}([EMIm]TFSI) / [mS/cm]$	$\sigma_{DC}([Pyr_{1,4}]TFSI) / [mS/cm]$	$\sigma_{DC}([Pyr_{1,4}]OTf) / [mS/cm]$
-10	$2,286 \pm 0,284$	$0,469 \pm 0,057$	$0,270 \pm 0,033$
0	$3,668 \pm 0,459$	$0,866 \pm 0,107$	$0,537 \pm 0,066$
10	$5,564 \pm 0,695$	$1,468 \pm 0,181$	$0,974 \pm 0,119$
20	$7,933 \pm 0,998$ 7,63 [Ign05]	$2,318 \pm 0,287$	$1,614 \pm 0,198$
30	$10,800 \pm 1,369$	$3,420 \pm 0,425$	$2,504 \pm 0,308$
40	$14,256 \pm 1,845$	$4,855 \pm 0,608$	$3,683 \pm 0,455$
50	$17,740 \pm 2,244$	$6,591 \pm 0,829$	$5,197 \pm 0,647$
60	$22,199 \pm 2,841$	$8,659 \pm 1,098$	$7,070 \pm 0,885$
70	$26,483 \pm 3,457$	$11,168 \pm 1,437$	$9,323 \pm 1,173$
80	$31,840 \pm 4,154$	$13,842 \pm 1,783$	$12,004 \pm 1,521$

σ_{DC} einer reinen IL hängt in komplizierter Weise von der Dynamik der Ionen, der Größe der Ionen sowie der interionischen Wechselwirkung ab [Ign05, Tok04, Tok05, Tok06]. σ_{DC} fällt für [EMIm]FAP deutlich höher aus als für [HMIm]FAP und [Pyr_{1,4}]FAP, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass das [EMIm]⁺-Ion kleiner ist. Auch beim Übergang von [EMIm]FAP auf [EMIm]TFSI beziehungsweise von [Pyr_{1,4}]FAP auf [Pyr_{1,4}]TFSI steigt σ_{DC} an. Hier ist das TFSI-Ion kleiner als das FAP⁻-Ion. Mit diesem Wissen könnte man erwarten, dass σ_{DC} von [Pyr_{1,4}]OTf signifikant über σ_{DC} von [Pyr_{1,4}]TFSI liegt. Das Gegenteil ist jedoch der Fall: Obwohl das OTf-Ion deutlich kleiner als das TFSI-Ion ist, ist σ_{DC} bei gleicher Temperatur nur etwa halb so hoch. Sehr wahrscheinlich wechselwirkt das OTf-Ion stärker mit dem [Pyr_{1,4}]⁺-Ion als das TFSI-Ion, wodurch die Mobilität der Ionen und damit σ_{DC} herabgesetzt sind.

Abschließend werden nun noch die Kurven für die Potentialabhängigkeit von ΔC_I für die Phasengrenzflächen zwischen den ILs [EMIm]FAP, [HmIm]FAP, [Pyr_{1,4}]FAP, [EMIm]TFSI und [Pyr_{1,4}]TFSI und Au(111) bei einer Temperatur von 20 °C dargestellt. Die Werte für $\Delta C_I(E)$ wurden jeweils über breitbandige EIS und anschließende Analyse der aufgezeichneten Daten anhand einer Anpassung an Gleichung 37 gewonnen. Dabei wurden bei jedem System zwei Messungen mit jeweils einer frisch präparierten Au(111)-Oberfläche durchgeführt: Bei der einen Messung wurde das WE-Potential ausgehend vom ocp in kathodische Richtung geändert, bei der anderen ausgehend vom ocp in anodische Richtung [Wall11].

- [EMIm]FAP | Au(111), [HmIm]FAP | Au(111), [Pyr_{1,4}]FAP | Au(111):

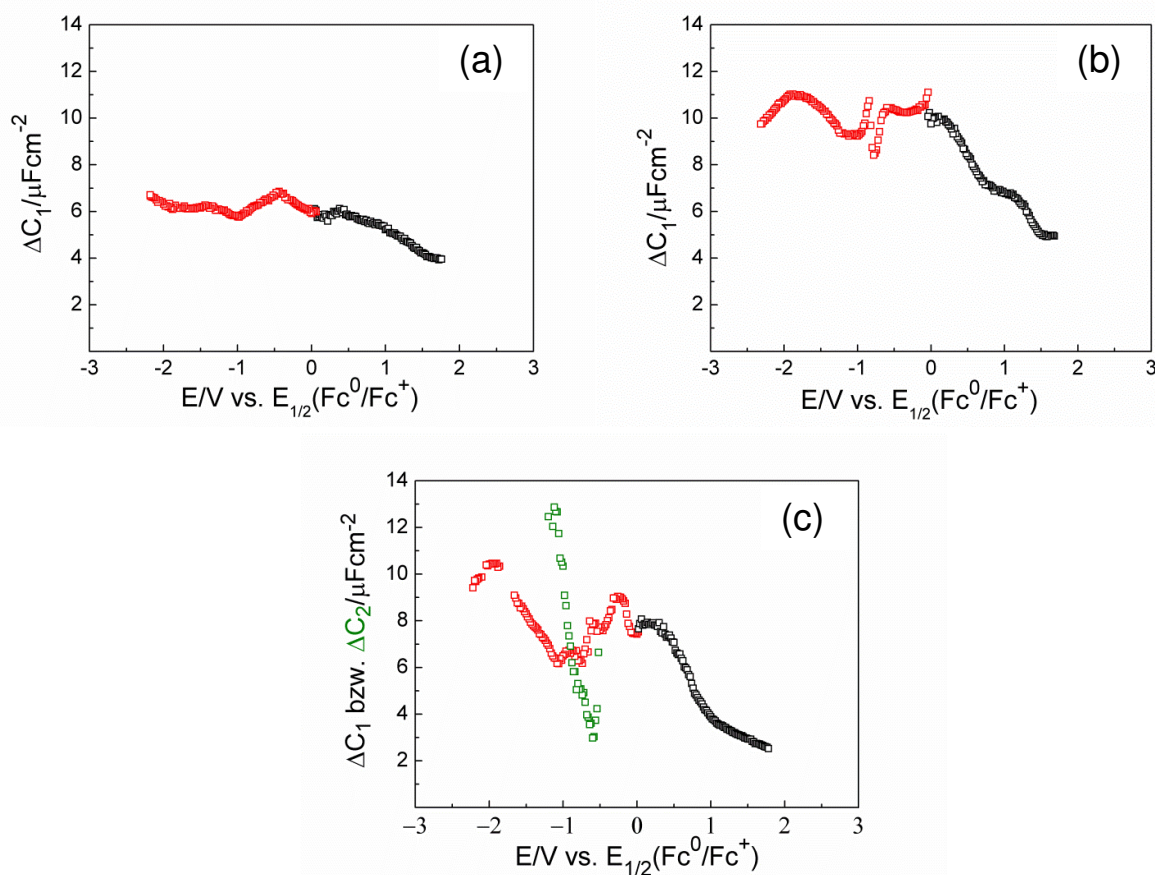


Abbildung A7: ΔC_I für die Phasengrenzschichten (a) [EMIm]FAP | Au(111), (b) [HmIm]FAP | Au(111) und (c) [Pyr_{1,4}]FAP | Au(111) in Abhängigkeit des auf $E_{1/2}(Fc^0/Fc^+)$ bezogenen WE-Potentials bei einer Temperatur von 20 °C.

- **[EMIm]TFSI | Au(111) und [Pyr_{1,4}]TFSI | Au(111):**

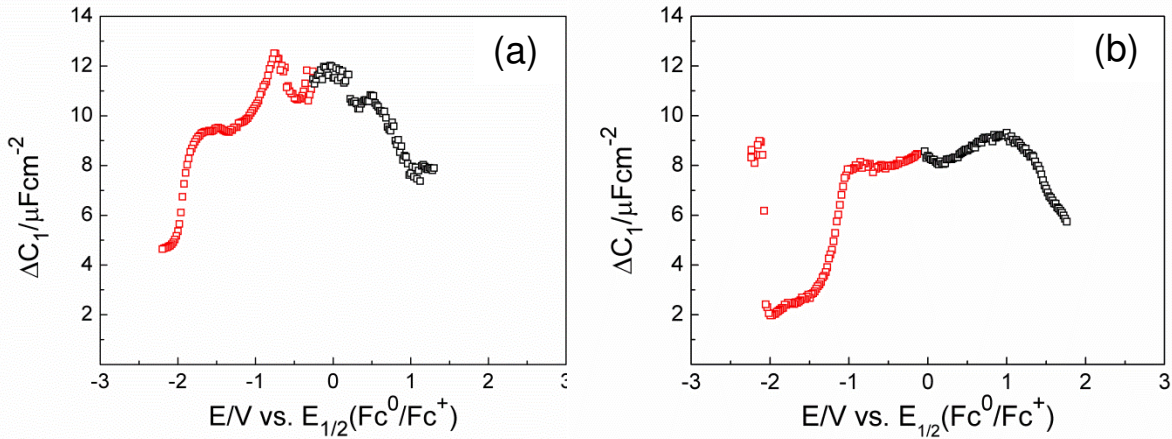


Abbildung A8: ΔC_I für die Phasengrenzschichten (a) [EMIm]TFSI | Au(111) und (b) [Pyr_{1,4}]TFSI | Au(111) in Abhängigkeit des auf $E_{1/2}(Fc^0/Fc^+)$ bezogenen WE-Potentials bei einer Temperatur von 20 °C.

Folgendes lässt sich über die experimentell erhaltenen $\Delta C_I(E)$ -Kurven sagen:

- Die Potentialabhängigkeit von ΔC_I zeigt generell einen sehr komplexen Verlauf. Ein Vergleich mit den theoretisch vorhergesagten Kurven für $C_{Int}(E)$ ist zwar nicht ohne Weiteres möglich, da das pzc nicht bekannt ist und die den Theorien zugrunde liegenden Modelle auf sehr groben Näherungen beruhen [Kor07], jedoch ist bei den gemessenen Kurven weder eine simple Glockenform noch eine Kamelhöckerform zu erkennen. Zudem wird gemäß den theoretischen Arbeiten für hohe WE-Potentiale eine Abnahme von ΔC_I mit der reziproken Wurzel des WE-Potentials erwartet. Dies wird qualitativ bei den TFSI-ILs sowohl im Bereich hoher negativer als auch im Bereich hoher positiver WE-Potentiale und bei den FAP-ILs nur im Bereich hoher positiver WE-Potentiale beobachtet.
- Die gemessenen $\Delta C_I(E)$ -Kurven lassen sich im Allgemeinen besser mit den Ergebnissen von atomistischen MD-Simulationen [Vat10, Vat11a, Vat11b, Vat12] sowie mit denjenigen von MC-Simulationen [Tru10], bei welchen auch nicht-coulombartige Wechselwirkungen zwischen den Ionen und zwischen den Ionen und den Atomen auf der Elektrodenoberfläche berücksichtigt werden, vergleichen.
- ΔC_I weist in allen Fällen über den gesamten WE-Potentialbereich Werte auf, die im Bereich der differentiellen Kapazität einer entsprechenden Helmholtz-Schicht liegen, siehe Abschnitt 1.2.1 und Abb. 6. Dass ΔC_I durch die innersten IL-Schichten bestimmt wird, ist auch zu erwarten, da das Elektrodenpotential in hochkonzentrierten Systemen bereits auf einer sehr kurzen Distanz abfällt.
- Die Werte für ΔC_I fallen bei [EMIm]FAP | Au(111) über den gesamten Potentialbereich niedriger aus als bei [Pyr_{1,4}]FAP | Au(111) und [HMIIm]FAP | Au(111), wobei bei dem zuletzt genannten System die höchsten Werte gemessen werden können. Da eine Zunahme des Durchmessers eines Ionenpaars, welcher ausgehend von der Dichte der IL und unter der Annahme einer Kugelpackung der Ionen abgeschätzt werden kann, in der Reihe $d([EMIm]FAP) = 0,83 \text{ nm} \leq d([HMIIm]FAP) = 0,84 \text{ nm} < d([Pyr_{1,4}]FAP) = 0,89 \text{ nm}$ zu beobachten ist [Hay11,

Cars12], korreliert der für ΔC_I beobachtete Trend nicht in einfacher Weise mit der Größe des Kations. Vielmehr scheinen die Werte und der potentialabhängige Verlauf von ΔC_I durch die Flexibilität der Kationen, welche möglichst effizient in der Phasengrenzschicht bei negativer Aufladung der Elektrode akkumuliert werden müssen, sowie durch deren Polarisierbarkeit beeinflusst zu werden.

- Bei den Systemen [EMIm]TFSI|Au(111) und [Pyr_{1,4}]TFSI|Au(111) lässt sich der umgekehrte Trend beobachten. Hier liegt ΔC_I bei [EMIm]TFSI|Au(111) über den gesamten Potentialbereich hinweg deutlich über den entsprechenden Werten für [Pyr_{1,4}]TFSI|Au(111). Hier ist der Durchmesser eines Ionenpaares für [EMIm]TFSI nur leicht kleiner als derjenige für [Pyr_{1,4}]TFSI: $d(\text{[EMIm]TFSI}) = 0,75 \text{ nm} < d(\text{[Pyr}_{1,4}\text{]TFSI}) = 0,79 \text{ nm}$ [Hay10].
- Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass das TFSI-Ion deutlich kleiner als das FAP⁻-Ion ist. Somit sind bei den hier eingesetzten TFSI-ILs die Kationen nur leicht kleiner als die Anionen, wohingegen bei den FAP⁻-ILs die Anionen deutlich mehr Raum beanspruchen als die Kationen. Das Größenverhältnis von Anionen und Kationen sollte einen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der $\Delta C_I(E)$ -Kurve haben, da es bestimmt, wie effizient sich Gegen- und Co-Ionen in der Phasengrenzschicht packen können und wie nahe die Gegenladung an die geladene Elektrode gerückt werden kann [Kor07, Vat11a]. Die Ergebnisse atomistischer MD-Simulationen lassen vermuten, dass bei gleich großen Ionen tendenziell ein zum pzc symmetrischer Verlauf von $\Delta C_I(E)$ zu erwarten ist, während bei größeren Kationen die Werte des anodischen Asts höher ausfallen sollten [Vat12]. Entsprechende Untersuchungen der Potentialabhängigkeit von ΔC_I in Abhängigkeit des Größenverhältnisses von IL-Anion zu IL-Kation wurden von Lockett et al. sowie von Alam et al. vorgestellt [Ala11, Loc08, Loc10]. Die Ergebnisse dieser Studien weisen aber auf keinen eindeutigen Trend hin. Unsere Resultate für $\Delta C_I(E)$ zeigen, dass der Verlauf bei den TFSI-ILs sich durch einen höheren anodischen Ast auszeichnet, während bei den FAP⁻-ILs der kathodische Ast höher ist (Abb. A7 und Abb. A8).
- Qualitativ zeigen die untersuchten FAP⁻-ILs und die TFSI-ILs einen untereinander ähnlichen Verlauf. Dies fällt vor allem bei einem Vergleich der Kurve von [HMIm]FAP|Au(111) mit derjenigen von [Pyr_{1,4}]FAP|Au(111) sowie der Kurve von [EMIm]TFSI|Au(111) mit derjenigen von [Pyr_{1,4}]TFSI|Au(111) auf. Generell scheint der Kurvenverlauf eher durch das IL-Anion bestimmt zu werden. So zeigt ΔC_I für [Pyr_{1,4}]FAP|Au(111) eine deutlich andere Potentialabhängigkeit als ΔC_I für [Pyr_{1,4}]TFSI|Au(111).
- In der Literatur lassen sich von Lockett et al. für die Systeme [EMIm]TFSI|Au_{poly} und [Pyr_{1,4}]TFSI|Au_{poly} mittels AC-Voltammetrie aufgenommene Werte für $C'(1 \text{ kHz}, E)$ finden [Loc10, Lauw12]. Das WE-Potential wird in diesen Fällen zwar auf das (nicht weiter bestimmte) Potential einer Ag-pRE bezogen, jedoch sind sowohl die Werte von $C'(1 \text{ kHz}, E)$ als auch der potentialabhängige Verlauf diesselben wie bei $\Delta C_I(E)$ in dieser Arbeit (Abb. A8). Interessanterweise zeigen auch die von Vatamanu et al. mittels atomistischer MD-Simulationen bestimmten Werte für $C_{int}(\Delta\phi)$ für die Phasengrenzschichten [Pyr_{1,3}]TFSI|C, [Pyr_{1,3}]FSI|C sowie [EMIm]TFSI|C einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die in dieser Arbeit gezeigten Resultate für $\Delta C_I(E)$

der Phasengrenzschichten [Pyr_{1,4}]TFSI | Au(111) beziehungsweise
[EMIm]TFSI | Au(111) [Vat10, Vat11a, Vat12].

8.2.2 DIE PHASENGRENZFLÄCHE ZWISCHEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN UND H.O.P.G.

ILs gelten aufgrund ihres relativ breiten elektrochemischen Stabilitätsfensters als aussichtsreiche Kandidaten für Elektrolyte in Superkondensatoren, da die speicherbare Energie proportional zum Quadrat der beim Ladevorgang anlegbaren Spannung ist. Als Elektrodenmaterialien wird hier zumeist hochporöser C verwendet, um eine sehr große Elektrodenoberfläche zu gewährleisten. Die Abhängigkeit der integralen und differentiellen Kapazität von der Porengröße sowie der Porengrößenverteilung wird zurzeit kontrovers diskutiert, siehe Abschnitt 1.1. Ein auf den ersten Blick wesentlich einfacheres System als poröser C, um die Struktur und Dynamik der Phasengrenzschicht $C|IL$ grundlegend zu studieren, ist das System $H.O.P.G.|IL$. Allerdings haben erste Untersuchungen bereits zwei Schwierigkeiten aufgezeigt: (i) Der elektrochemische Stabilitätsbereich ist bei bestimmten ILs durch das Auftreten von Exfoliation deutlich eingeschränkt. Dabei tritt bei Vorgabe bestimmter WE-Potentiale vor allem das IL-Anion dermaßen stark in spezifische Wechselwirkung mit der H.O.P.G.-Oberfläche, dass die obersten Schichten des aus mehreren Graphen-Stapeln aufgebauten H.O.P.G. abplatzen [Sin11]. Nach neuesten Erkenntnissen könnten dabei nicht nur Stufen auf der Oberfläche elektrochemisch aktiv sein, sondern auch die Basalebenen selbst [Lai12]. Dies ist nebenbei bemerkt eine interessante Methode zur Darstellung von Graphen oder C-Nanopartikeln. (ii) Der Beitrag durch die IL-Seite zur differentiellen Gesamtkapazität der Phasengrenzschicht $H.O.P.G.|IL$ ist über EIS-Experimente nur schwer zugänglich. Die differentielle Gesamtkapazität der Phasengrenzschicht wird im Wesentlichen durch die differentielle Kapazität der sich im H.O.P.G. selbst ausbildenden Raumladungszone bestimmt. Dies haben sowohl Untersuchungen mit wässriger NaF-Lösung als auch mit Lösungen von $(C_2H_5)_4NBF_4$ in aprotischen Lösungsmitteln wie ACN und schließlich mit ILs als Elektrolyte gezeigt [Hahn04, Isl09, Ran71, Ran72, Ran75]. Als Ursache hierfür ist die im Vergleich zu Metallen wie etwa Au sehr viel niedrigere Dichte an freien Elektronen in dem Halbmetall H.O.P.G., welche etwa $5 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ beträgt [Cli94, Isl09], zu nennen.

Um dies besser zu verstehen, stelle man sich zum Beispiel die Phasengrenzfläche $H.O.P.G.|IL$ als eine Abfolge von drei seriell geschalteten Kondensatoren mit den differentiellen Kapazitäten C_{RZ} , C_H , C_{Kor} vor. C_{RZ} steht für die differentielle Kapazität der Raumladungszone (Gleichung A2, [Isl09]), C_H für die differentielle Kapazität einer kompakten, helmholtz-artigen Schicht (Gleichung 1c) und C_{Kor} schließlich für die differentielle Kapazität der diffusen Schicht nach dem Kornyshev-Modell (Gleichung 12).

$$(Gl. A2) \quad C_{RZ} = C_{RZ,0} \cdot \cosh\left(\frac{e \cdot \Delta\varphi_{RZ}}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)$$

$$\text{mit } C_{RZ,0} = e \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon_{r,Gr} \cdot \epsilon_0 \cdot c_e}{k_B \cdot T}}$$

$\Delta\varphi_{RZ}$ ist der Anteil des Elektrodenpotentials, der in der Raumladungszone abfällt, und $C_{RZ,0}$ ist die differentielle Kapazität am pzc. Letztere wird unter anderem durch die relative Permittivität $\epsilon_{r,Gr}$ des Materials in der Richtung senkrecht zu den Graphenschichten sowie über die Konzentration an freien Elektronen c_e bestimmt. In Abb. A9 ist der

potentialabhängige Verlauf von C_{RZ} dargestellt. Am pzc ergibt sich bei einer Temperatur von 25 °C ein Wert von ca. 4,4 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

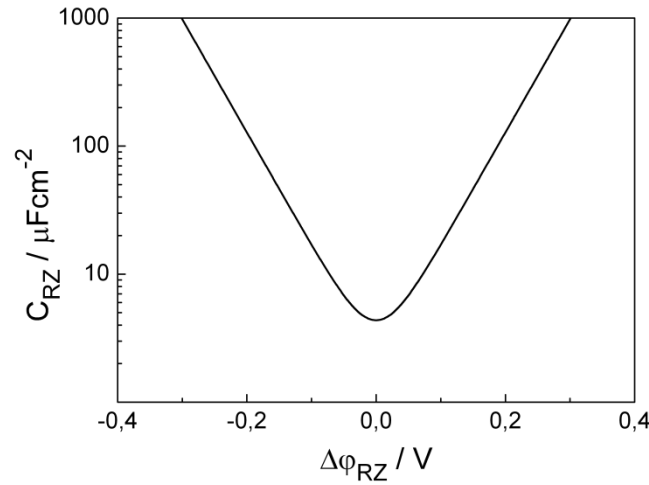


Abbildung A9: C_{RZ} der Raumladungszone in H.O.P.G. bei einer Temperatur von 25 °C. Für $\epsilon_{r,Gr}$ wurde ein Wert von 3,3 angenommen und für die Konzentration an freien Elektronen ein Wert von $5 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ [Hahn04, Isl09].

Eine etwas andere Notation für $C_{RZ,0}$ findet sich in der Arbeit von Hahn et al. [Ger85, Hahn04]. Hier wird $C_{RZ,0}$ mit der Zustandsdichte in H.O.P.G. am Fermi-Niveau, $D(E_F)$, in Beziehung gesetzt (Gleichung A3).

$$(Gl. A3) \quad C_{RZ,0} = e \cdot \sqrt{\epsilon_{r,Gr} \cdot \epsilon_0 \cdot D(E_F)}$$

Die Kehrwerte dieser differentiellen Einzelkapazitäten addieren sich zum Kehrwert der differentiellen Gesamtkapazität $1/C_{Int}$ (Gleichung A4).

$$(Gl. A4) \quad \frac{1}{C_{Int}} = \frac{1}{C_{RZ}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{Kor}}$$

Damit wird C_{Int} durch den kleinsten Beitrag dominiert. Bei wässrigen und aprotischen Salzlösungen ist dies der Beitrag durch C_{RZ} . Doch wie gestaltet sich dies im Falle der Grenzfläche H.O.P.G. | IL? Hierzu soll das Beispiel aus Abschnitt 1.2.1 aufgegriffen werden, in welchem $C_{Int}(E)$ für die Phasengrenzschicht [EMIm]TFSI | ideales Metall diskutiert wird (Abb. 6). Um das pzc sollte $C_{Int}(E)$ auch hier durch C_{RZ} bestimmt werden. Für höhere Elektrodenpotentiale sollte der Beitrag durch C_H die Werte für $C_{Int}(E)$ nach oben hin begrenzen. C_{Kor} sollte, wie bereits anhand von Abb. 6 ersichtlich, keinen nennenswerten Einfluss auf den Verlauf von $C_{Int}(E)$ haben.

In Abb. A10 sind die Resultate unserer Messungen an den Phasengrenzschichten [EMIm]FAP | H.O.P.G., [Py_{1,4}]FAP | H.O.P.G. sowie [EMIm]TFSI | H.O.P.G. dargestellt. Die Werte für $\Delta C_I(E)$ wurden über breitbandige EIS-Messungen und anschließende Anpassung der Messwerte an Gleichung 37 erhalten. Ausgehend von Startpotential 1 wurde das WE-Potential bis zum Umkehrpunkt 2 in kathodische Richtung erhöht, um anschließend

bis zum Umkehrpunkt 3 in anodische Richtung erhöht zu werden. Im Gegensatz zu den Messungen an Au(111) waren in den EIS-Spektren keine Hinweise für zusätzliche, langsame kapazitive Prozesse zu beobachten. Vielmehr zeigten die Systeme ein nahezu ideal-kapazitives Verhalten. Dennoch zeigt $\Delta C_I(E)$ jeweils eine deutliche Hysterese.

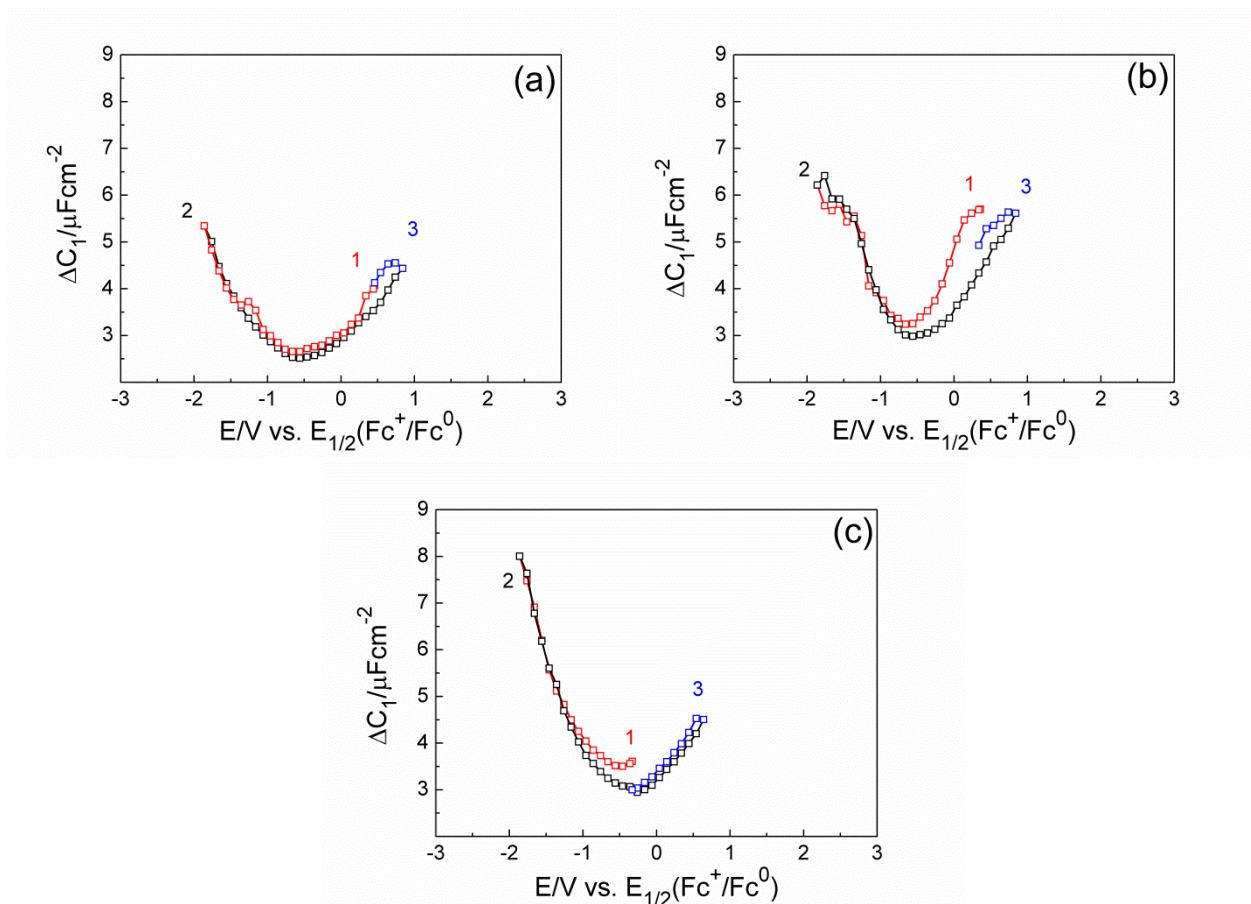


Abbildung A10: ΔC_I für die Phasengrenzschichten (a) [EMIm]FAP|H.O.P.G., (b) [Py_{1,4}]FAP|H.O.P.G. und (c) [EMIm]TFSI|H.O.P.G. in Abhängigkeit des auf $E_{1/2}(Fc^+/Fc^0)$ bezogenen WE-Potentials bei einer Temperatur von 20 °C.

Abbildung A10 zeigt in allen Fällen einen parabelförmigen Verlauf für $\Delta C_I(E)$. Der Anstieg von ΔC_I mit dem WE-Potential fällt allerdings signifikant flacher aus, als es Gleichung A2 mit dem *cosh*-Term vorhersagt. Dies ist sehr wahrscheinlich auf den Einfluss der differentiellen Kapazität einer helmholtz-artigen Schicht an Gegenionen zurückzuführen. (Gleichung A4). In Tabelle A3 sind die experimentell erhaltenen Werte für das pzc sowie der jeweils zugehörige Wert von $\Delta C_I(E = pzc)$ zusammengestellt.

Tabelle. A3: pzc und $\Delta C_I(E = pzc)$ für die Phasengrenzflächen [EMIm]FAP|H.O.P.G., [Py_{1,4}]FAP|H.O.P.G. und [EMIm]TFSI|H.O.P.G.

IL	$E(pzc)$ vs. $E_{1/2}(Fc^+/Fc^0)$ / [V]	$\Delta C_I(E = pzc)$ / [$\mu F/cm^2$]
[EMIm]FAP	-0,56	2,6
[Py _{1,4}]FAP	-0,56	2,9
[EMIm]TFSI	-0,43	3,0

Abschließend wurden noch entsprechende Messungen an dem System $\text{NaF}_{\text{aq}}|\text{H.O.P.G.}$ durchgeführt, wobei die differentielle Kapazität hier über AC-Voltammetrie mit $U_{\text{AC},\text{rms}} = 10 \text{ mV}$ und $\nu = 10 \text{ Hz}$ bestimmt wurde. Die erhaltenen $C'(10 \text{ Hz}, E)$ -Kurven sind in Abbildung A11 dargestellt.

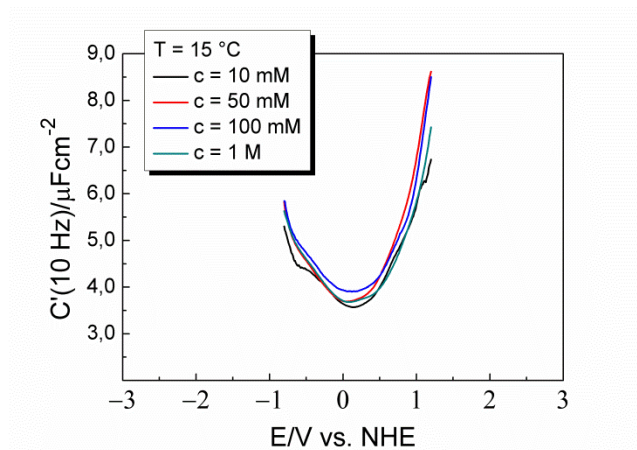


Abbildung A11: $C'(10 \text{ Hz})$ für die Phasengrenzschicht $\text{NaF}_{\text{aq}}|\text{H.O.P.G.}$ in Abhängigkeit des auf das Potential der NHE bezogenen WE-Potentials bei einer Temperatur von $15 \text{ }^\circ\text{C}$ und verschiedenen NaF-Konzentrationen.

Es ist nahezu keine Abhängigkeit von der NaF-Konzentration zu erkennen. Generell ist der Verlauf von $C'(10 \text{ Hz}, E)$ sehr ähnlich demjenigen von $\Delta C_I(E)$, welcher für die eingesetzten ILs in Kontakt mit H.O.P.G. gefunden wurde.

Interessant ist die Lage des pzc. Dieses liegt bei +0,13 V gegenüber dem Potential der NHE. Das entspricht einem absoluten Potential von 4,63 V, wenn bei der Austrittsarbeit der NHE von einem Wert von 4,5 eV ausgegangen wird [Schm10]. Geht man nun davon aus, dass dieser Wert unabhängig von dem Elektrolyten ist, mit dem die H.O.P.G.-Oberfläche in Kontakt steht, so kann nun auch das absolute Potential des Fc^+/Fc^0 -Redoxpaares in jeder beliebigen IL angegeben werden. Für [EMIm]FAP und [Pyr_{1,4}]FAP ergibt sich hier ein Wert von 5,19 V, für [EMIm]TFSI dagegen ein Wert von 5,06 V. Diese Werte sind vergleichbar mit denjenigen, welche für das Redoxpaar Fc^+/Fc^0 in nicht-wässrigen Lösungsmitteln wie ACN oder DMSO berechnet beziehungsweise experimentell bestimmt worden sind [Su05, Nam10]. Ist das absolute Potential des Fc^+/Fc^0 -Redoxpaares in der jeweiligen IL bekannt, kann auch die Lage sämtlicher elektrochemischer Prozesse in dieser IL auf der absoluten Potentialskala angegeben werden. Damit kann zwar über EIS-Messungen nicht der Beitrag durch die differentielle Kapazität der IL-Seite der Phasengrenzschicht zur differentiellen Gesamtkapazität des Systems $\text{IL}|\text{H.O.P.G.}$ bestimmt werden, jedoch wird hierüber die absolute Potentialskala für jede beliebige IL auf einfache Weise zugänglich.

9. Danksagung

Das Verfassen des Kapitels „Danksagung“ gehört zu den schwierigsten Aufgaben. Denn in den letzten drei Jahre habe ich mit so vielen Leuten zusammenarbeiten, so vielen Menschen begegnen dürfen und dabei viele zumeist schöne Momente verbracht, dass es den Rahmen sprengen würde, alle Erinnerungen an diese Zeit hier aufzuführen. Vielmehr möchte ich all jenen meinen herzlichsten Dank aussprechen, die mich wissenschaftlich und persönlich geprägt, die mich unterstützt und mir immer wieder neue Wege gezeigt haben.

Mein Dank gebührt an erster Stelle meinem Doktorvater Prof. Dr. Bernhard Roling, der es mir ermöglicht hat, mich mit diesem spannenden Thema zu beschäftigen, und mir in zahlreichen Diskussionen viele neue Sichtweisen der zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Vorgänge aufgezeigt hat. Für die Entwicklung meiner (Forscher-)Persönlichkeit hat er mir immer wertvolle Ratschläge gegeben. Zudem hat er dafür Sorge getragen, dass ich stets viel Freiheit bei der Fortführung der Experimente hatte. Es hat Spaß gemacht, in dieser Gruppe zu forschen.

Prof. Dr. Frank Endres möchte ich nicht nur für die Erstellung des Zweitgutachtens, sondern vielmehr für die sehr fruchtbare Kooperation unter dem Dach des DFG-Schwerpunktprogramms SPP 1191 danken. Durch die gegenseitigen Besuche in Marburg und Clausthal, wo man uns stets sehr herzlich empfangen hat, und den dadurch ermöglichten Austausch von neuen Erkenntnissen habe ich viel über die Möglichkeiten und Grenzen der Methode *in-situ* STM sowie insbesondere auch über den Einfluss von Verunreinigungen auf physikalisch-chemische Eigenschaften von ILs gelernt.

Im gleichen Atemzug mit Bernhard und Frank möchte ich Dr. Natalia Borisenko danken, die mich in vielen Gesprächen zu neuen Sichtweisen der erhaltenen Ergebnisse und weiteren Untersuchungen inspiriert hat. Es war toll, mit ihr zusammenzuarbeiten.

Herrn Dr. Atkin und Herrn Hayes möchte ich für die Zurverfügungstellung der *in-situ* AFM Messdaten und deren Erläuterung danken.

Ohne die schöne Kooperation, welche mit der Kombination aus Expertise in elektrochemischen Messmethodiken und *in-situ* Rastersondenverfahren die komplexen Vorgänge an der Phasengrenzschicht Elektrode|IL von vielen Seiten her beleuchtet hat, wären die neuen Einsichten in die Struktur und Dynamik der Phasengrenzschicht nie zustande gekommen.

Sowohl dem Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium) als auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Aufnahme in das Schwerpunktprogramm 1191) danke ich für die finanzielle Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Ein herzliches Dankeschön auch den vielen Bacheloranden und Vertiefern, die ich während meiner Arbeit betreuen durfte und die mich bei den Experimenten sehr unterstützt haben: Phil Rosenow, Christian Winter, Jens Wallauer, Niklas Heiland, Stefan Bradler und Stefan Tiedt.

Danksagung

Benedikt Huber möchte ich für die intensive Unterstützung sowohl von wissenschaftlicher aber vorwiegend von menschlicher Seite meinen Dank aussprechen. Die vielen Stunden auf den Lahnbergen waren durch seine immer neuen Einfälle für die gemeinsame Weiterentwicklung der microcell HC sehr kurzweilig.

Vielen Dank auch an die aktuellen und ehemaligen Vertreter des AK-Rolling-Teams: Benedikt, Bernd, Carola, Fabian, Felix, Haggie, Jens, Julia K, Julia Z. Marco, Mari, Michael, Philipp, Rigo, Sebastian, Steffen, Thomas. Es war eine sehr schöne Zeit mit euch – durch die Weiterführung von rhd instruments werde ich euch aber noch ein Weilchen erhalten bleiben.

Ein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Fabian und Philipp. Die unvergessenen Abende in Marburgs Altstadt oder in der berühmten WG in der Ritterstraße haben sehr viel Spaß gemacht :-). Dadurch konnte ich die Dinge fernab des universitären Alltags auch einmal von einem anderen Standpunkt aus betrachten.

Ein herzliches Dankeschön gilt unseren Feinmechanikern angeführt von Herrn Bepperling und der Elektronikwerkstatt unter der Leitung von Herrn Kröschel: Ohne die vielen Ideen für die kontinuierliche Weiterentwicklung der Messaufbauten und eure beeindruckenden Fähigkeiten bei der Umsetzung der Zeichnungen hin zum fertigen Bauteil hätte ich die Experimente nicht durchführen können. An dieser Stelle danke ich vor allem auch Daniel und Nico für die zahlreichen Momente, in denen sie mich auf andere Gedanken gebracht haben. Nico, der leider Marburg bald den Rücken zukehren wird, wünsche ich alles Gute für seine Karriere in der Luftfahrtbranche, wo er sicher durchstarten wird.

Bevor ich (fast) zum Ende komme, darf ich nicht vergessen, meinen Freunden und Studienkollegen zu danken, die ich bisher noch nicht genannt habe und die mich bisher durch viele Hochs und Tiefs begleitet haben: Alex, Andreas, Berthold, Christian, Christoph, Claudia, Claus, Daniela, Dominik, Eduard, Gebhard, Jana, Kerry, Marcus, Markus, Matthias, Michael, Sebastian, Stefan, Steffi, Timm, Viktoria, Vivane ... Auch wenn ich mich mal längere Zeit nicht gemeldet habe, weil die 24 Stunden, die ein Tag ja nur bietet, mal wieder nicht ausgereicht haben, seid ihr mir treu geblieben.

Schließlich möchte ich den Menschen danken, die mir besonders am Herzen liegen und mich in allen Lebenslagen unterstützt haben: meinen Eltern, Geschwistern und Martine. Ihr seid immer für mich da gewesen und habt mir den Rücken frei gehalten. Ich weiß nicht, was ich ohne euch tun würde. Euch gebührt der Ehrenplatz am Ende der Danksagung. Na ja, fast. An dieser Stelle danke ich dem Leser, dass er so viel Ausdauer gezeigt und es bis hierhin geschafft hat :-).

Vielen Dank euch allen,

Marcel

10. Wissenschaftlicher Werdegang

Name: Marcel Horst Drüschler

Geburtsdatum: 05/11/1984

Geburtsort: Fulda

Nationalität: deutsch

10/2009 - heute	Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. Bernhard Roling, Philipps-Universität Marburg, Thema: <i>„Elektrochemische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik der Grenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und Au(111)“</i>
02/2009 – 08/2009	Diplomarbeit bei Prof. Dr. Bernhard Roling, Philipps-Universität Marburg, Thema: <i>„Untersuchungen zur elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und einer Platin-Elektrode“</i>
10/2006	Vordiplom
10/2004 - 08/2009	Studium der Chemie (Diplom) an der Philipps-Universität Marburg (Wahlpflichtfach im Hauptstudium: Analytische Chemie)
08/1994 – 06/2004	Schulbildung mit Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife an der Freiherr-von-Stein Schule, Fulda

11. Copyright agreements

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jan 18, 2013

This is a License Agreement between Marcel Drüschler ("You") and Elsevier ("Elsevier") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the payment terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.

Supplier	Elsevier Limited The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK
Registered Company Number	1982084
Customer name	Marcel Drüschler
Customer address	Philipps-Universität Marburg Marburg, Hessen 35032
License number	3071841317151
License date	Jan 18, 2013
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Electrochimica Acta
Licensed content title	Commentary on 'The interface between Au(111) and an ionic liquid'
Licensed content author	Marcel Drüschler, Bernhard Roling
Licensed content date	1 August 2011
Licensed content volume number	56
Licensed content issue number	20
Number of pages	3
Start Page	7243
End Page	7245
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	full article
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	Yes
Will you be translating?	Yes
Number of languages	1
Languages	German
Order reference number	
Title of your thesis/dissertation	Elektrochemische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik der Grenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und Au(111)

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jan 18, 2013

This is a License Agreement between Marcel Drüschler ("You") and Elsevier ("Elsevier") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the payment terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.

Supplier	Elsevier Limited The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK
Registered Company Number	1982084
Customer name	Marcel Drüschler
Customer address	Philipps-Universität Marburg Marburg, Hessen 35032
License number	3071840646146
License date	Jan 18, 2013
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Electrochimica Acta
Licensed content title	Comments on "Intrinsic limitations of impedance measurements in determining electric double layer capacitances" by H. Wang and L. Pilon [Electrochim. Acta 63 (2012) 55]
Licensed content author	Bernhard Roling, Marcel Drüschler
Licensed content date	1 August 2012
Licensed content volume number	76
Licensed content issue number	
Number of pages	3
Start Page	526
End Page	528
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	full article
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	Yes
Will you be translating?	Yes
Number of languages	1
Languages	German
Order reference number	
Title of your thesis/dissertation	Elektrochemische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik der Grenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und Au(111)



ACS Publications Title:
High quality. High impact.

On Capacitive Processes at the
Interface between 1-Ethyl-3-
methylimidazolium
tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate
and Au(111)

Author: Marcel Drüschler, Benedikt Huber, and
Bernhard Roling

Publication: The Journal of Physical Chemistry C

Publisher: American Chemical Society

Date: Apr 1, 2011

Copyright © 2011, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

Acknowledgements to be used by RSC authors

Authors of RSC books and journal articles can reproduce material (for example a figure) from the RSC publication in a non-RSC publication, including theses, without formally requesting permission providing that the correct acknowledgement is given to the RSC publication. This permission extends to reproduction of large portions of text or the whole article or book chapter when being reproduced in a thesis.

The acknowledgement to be used depends on the RSC publication in which the material was published and the form of the acknowledgements is as follows:

- For material being reproduced from an article in *New Journal of Chemistry* the acknowledgement should be in the form:
 - [Original citation] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC
- For material being reproduced from an article *Photochemical & Photobiological Sciences* the acknowledgement should be in the form:
 - [Original citation] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and RSC
- For material being reproduced from an article in *Physical Chemistry Chemical Physics* the acknowledgement should be in the form:
 - [Original citation] - Reproduced by permission of the PCCP Owner Societies
- For material reproduced from books and any other journal the acknowledgement should be in the form:
 - [Original citation] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry

The acknowledgement should also include a hyperlink to the article on the RSC website.

The form of the acknowledgement is also specified in the RSC agreement/licence signed by the corresponding author.

Except in cases of republication in a thesis, this express permission does not cover the reproduction of large portions of text from the RSC publication or reproduction of the whole article or book chapter.

A publisher of a non-RSC publication can use this document as proof that permission is granted to use the material in the non-RSC publication.



Discussion

Comments on “Intrinsic limitations of impedance measurements in determining electric double layer capacitances” by H. Wang and L. Pilon [Electrochim. Acta 63 (2012) 55]

Bernhard Roling*, Marcel Drüscher

Philipps University of Marburg, Department of Chemistry, Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 February 2012

Received in revised form 19 March 2012

Accepted 24 March 2012

Available online 26 April 2012

Keywords:

Electrochemical impedance spectroscopy

Double layer

Capacitance

Poisson–Nernst–Planck models

Poisson–Boltzmann models

ABSTRACT

In a recent paper, Wang and Pilon [Electrochim. Acta 63 (2012) 55] claimed that electrochemical impedance spectroscopy (EIS) has intrinsic limitations in determining electric double layer capacitances at electrode/electrolyte interfaces. They used classical and modified Poisson–Nernst–Planck (PNP) models for numerically simulating EIS spectra of double layer formation in aqueous electrolyte solutions near planar electrodes. Apparent discrepancies were found between the EIS-derived double layer capacitances and analytical capacitance expressions from Poisson–Boltzmann-type (PB-type) models. In this commentary, we show these apparent discrepancies are trivially caused by the fact that Wang and Pilon compare *differential* capacitances from EIS spectra with *integral* capacitances predicted by PB-type models. In fact, we find that the EIS-derived capacitances are in perfect agreement to the PB-type model predictions for the *differential* capacitance.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Electric double layer (EDL) formation is an ubiquitous phenomenon at electrode/electrolyte interfaces and is thus relevant for many fields in basic and applied science. Examples are energy storage in supercapacitors [1,2], metal deposition from ionic liquids [3], and double-layer field-effect transistors [4]. Common experimental methods for determining EDL capacitances are cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [5,6]. It is important to note that both methods measure a *differential* capacitance defined as:

$$C_{\text{diff}} = \frac{dq}{d(\psi_S)} \quad (1)$$

Here, q denotes the electrode charge, while ψ_S is the electrode potential, i.e. the electric potential difference between the electrode surface and bulk of the electrolyte. In general, the differential capacitance depends on the electrode potential and is thus *not* identical to the integral capacitance defined as:

$$C_{\text{int}} = \frac{q}{\psi_S} \quad (2)$$

For a theoretical description of EDL capacitances in diluted electrolyte solutions, Poisson–Boltzmann-type (PB-type) models are

often used [5]. In the case of a strongly diluted 1-1-electrolyte, these models predict the following expressions for the Stern capacitance ($C_{\text{diff}}^{\text{St}}$ and $C_{\text{int}}^{\text{St}}$) and for the diffuse layer capacitance ($C_{\text{diff}}^{\text{D}}$ and $C_{\text{int}}^{\text{D}}$)

$$C_{\text{int}}^{\text{St}} = C_{\text{diff}}^{\text{St}} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r}{H} \quad (3)$$

$$C_{\text{int}}^{\text{D}} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot 2 \cdot k_B \cdot T}{\lambda_D \cdot e \cdot \psi_D} \cdot \sinh\left(\frac{e \cdot \psi_D}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (4)$$

$$C_{\text{diff}}^{\text{D}} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r}{\lambda_D} \cdot \cosh\left(\frac{e \cdot \psi_D}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (5)$$

Here, ε_0 and ε_r denote the vacuum permittivity and the relative permittivity of the electrolyte, respectively, while e is the elementary charge. Boltzmann's constant and the temperature are denoted by k_B and T , respectively. H is the thickness of the Stern layer composed of strongly bound ions and is usually approximated by the radius of the solvated ions. The Debye length λ_D characterizes the thickness of the diffuse layer composed of loosely bound ions, while ψ_D denotes the electric potential drop over this diffuse layer. Since the Stern layer is characterized by a linear relationship between charge q and potential drop ψ_{St} , its differential capacitance is identical to its integral capacitance (Eq. (3)). In contrast, the charge/potential drop relationship for the diffuse layer, $q(\psi_D)$, is highly nonlinear leading to differing expressions for the differential and integral capacitance (Eqs. (4) and (5)).

* Corresponding author. Tel.: +49 6421 2822310; fax: +49 6421 2822309.
E-mail address: roling@staff.uni-marburg.de (B. Roling).

In the classical PB models for diluted electrolytes, the ions are treated as point charges. When the finite size of the ions is taken into account, the following expressions for the diffuse layer capacitance are obtained [7,8]:

$$C_{\text{int}}^D = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot k_B \cdot T}{\lambda_D \cdot e \cdot \psi_D} \cdot \sqrt{\frac{2}{\nu} \cdot \ln \left[1 + 2 \cdot \nu \cdot \sinh^2 \left(\frac{e \cdot \psi_D}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \right]} \quad (6)$$

$$C_{\text{diff}}^D = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r}{\lambda_D} \cdot \frac{\cosh((e \cdot \psi_D)/(2 \cdot k_B \cdot T))}{1 + 2 \cdot \nu \cdot \sinh^2((e \cdot \psi_D)/(2 \cdot k_B \cdot T))} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \nu \cdot \sinh^2((e \cdot \psi_D)/(2 \cdot k_B \cdot T))}{\ln(1 + 2 \cdot \nu \cdot \sinh^2((e \cdot \psi_D)/(2 \cdot k_B \cdot T)))}} \quad (7)$$

Here, ν is a packing parameter defined as $\nu = 2 \cdot a^3 \cdot N_A \cdot c_\infty$, with a , N_A and c_∞ denoting the effective ion diameter, Avogadro's constant, and the maximum possible ion concentration in the case of cubic ion packing, respectively [7]. When ν approaches zero for strongly diluted electrolytes, Eqs. (6) and (7) become identical to Eqs. (4) and (5).

In a recent paper, Wang and Pilon [7] discussed apparent discrepancies between (i) capacitances obtained from simulated electrochemical impedance spectra (EIS) in the framework of classical and modified Poisson–Nernst–Planck (PNP) models and (ii) analytical capacitance expressions derived from PB-type models. However, Wang and Pilon calculated the *integral* diffuse layer capacitance in the framework of PB-type models according to Eqs. (4) and (6), while EIS measures *differential* capacitances. In this commentary, we show that EIS-derived differential capacitances are in perfect agreement with differential capacitances predicted by the PB-type models.

2. Discussion

In Fig. 2(a) of their paper [7], Wang and Pilon show EIS-derived capacitances for a classical PNP model without Stern layer ($\nu = 0$ and $H = 0$). The potential drop over the diffuse layer is set to $\psi_D = 0.1$ V. Wang and Pilon find that the EIS-derived capacitance values are about a factor of two larger than values derived from Eq. (6).

In the case of $\nu \rightarrow 0$, we can use Eqs. (4) and (5) to calculate the ratio of differential to integral capacitance for $\psi_D = 0.1$ V:

$$\frac{C_{\text{diff}}^D}{C_{\text{int}}^D} = \frac{e \cdot \psi_D}{2 \cdot k_B \cdot T} \cdot \frac{\cosh((e \cdot \psi_D)/(2 \cdot k_B \cdot T))}{\sinh((e \cdot \psi_D)/(2 \cdot k_B \cdot T))} \quad (8)$$

At $T = 298$ K, we obtain a ratio of $C_{\text{diff}}^D/C_{\text{int}}^D = 2.03$. This value is exactly identical to the discrepancy factor shown by Wang and Pilon in Fig. 2(a) and (b) of their paper [7].

In Fig. 7 of their paper, Wang and Pilon plot the relative difference between EIS-derived capacitances C_{EIS} for different PNP-type models and integral capacitances C_{int} for the corresponding PB-type models:

$$\delta = \left| 1 - \frac{C_{\text{EIS}}}{C_{\text{int}}} \right| \quad (9a)$$

versus the electrode potential $\psi_S = \psi_{\text{St}} + \psi_D$. In Fig. 1 of this commentary, we plot the relative difference δ^* between differential and integral capacitance for the same PB-type models according to Eqs. (3), (5) and (7):

$$\delta^* = \left| 1 - \frac{C_{\text{diff}}}{C_{\text{int}}} \right| \quad (9b)$$

together with the data from Wang and Pilon's paper [7]. The same model parameters as in [7] were used: $a = 0.66$ nm, $H = a/2 = 0.33$ nm, $\varepsilon_r = 78.5$, $T = 298$ K. As seen from Fig. 1, the relative differences δ and δ^* are identical, implying that the

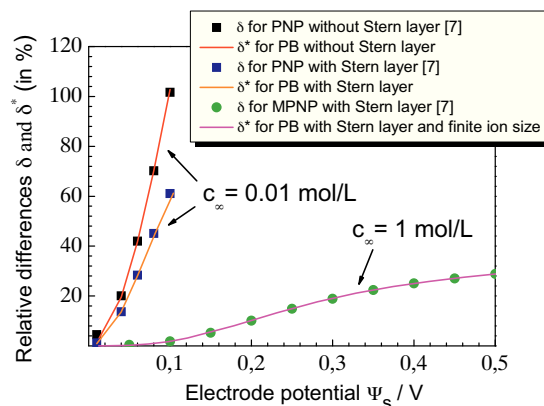


Fig. 1. The relative difference δ between EIS-derived capacitances for PNP-type models and integral capacitances for PB-type models (as shown by Wang and Pilon [7]) is identical to the relative difference δ^* between differential and integral capacitance for the same PB-type models. This implies that the EIS-derived capacitances for PNP-type models are identical to the differential capacitances for the corresponding PB-type models.

EIS-derived capacitances for the PNP-type models are in perfect agreement with the differential capacitances for the corresponding PB-type models. Thus, we state that EIS has no intrinsic limitations for determining differential double layer capacitances. The apparent discrepancies in the paper by Wang and Pilon are exclusively caused by the inappropriate comparison of EIS-derived *differential* capacitances with *integral* capacitances from PB-type models.

Finally, we note that discrepancies between EIS-derived differential capacitances and differential capacitances obtained from cyclic voltammograms as discussed by Wang and Pilon [7] can certainly not be explained in the framework of PNP-type and PB-type models. We think that such discrepancies are caused by non-ideal capacitive properties of electrode/electrolyte interfaces. Broadband EIS spectra resolve different processes taking place on different time scales at such interfaces [9,10]. The time window of CV determined by the scan rate variation is usually much narrower. Thus, in order to obtain the same amount of information as from broadband EIS, the scan rate of CVs has to be varied over several orders of magnitude [11]. If CVs are only carried out in a narrow time window, it is important to compare the resulting capacitance to EIS-derived capacitances in the same time window.

3. Conclusions

We have shown that the apparent discrepancies between EIS-derived capacitances and PB-type model capacitances as discussed by Wang and Pilon are exclusively caused by the fact that EIS measures *differential* capacitances, while the PB-type model equations used by Wang and Pilon describe *integral* capacitances. In fact, we find that the EIS-derived capacitances are in perfect agreement with differential capacitances of the corresponding PB-type models. Thus, EIS has no intrinsic limitations for accurately determining differential capacitances of electrochemical double layers.

References

- [1] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Materials* 7 (2008) 845.
- [2] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 797.
- [3] S. Zein El Abedin, E.M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres, *ChemPhysChem* 7 (2006) 1535.
- [4] H. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Iwasa, *Advanced Functional Materials* 19 (2009) 1046.
- [5] C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, 1998.

- [6] M.E. Orazem, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley-Interscience, 2008.
- [7] H. Wang, L. Pilon, *Electrochimica Acta* 63 (2012) 55.
- [8] A.A. Kornyshev, *Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 5545.
- [9] M. Drüschler, B. Huber, B. Roling, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 6802.
- [10] M. Drüschler, N. Borisenko, J. Wallauer, C. Winter, B. Huber, F. Endres, B. Roling, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 5090.
- [11] J.P. Zheng, P.C. Goonetilleke, C.M. Pettit, D. Roy, *Talanta* 81 (2010) 1045.

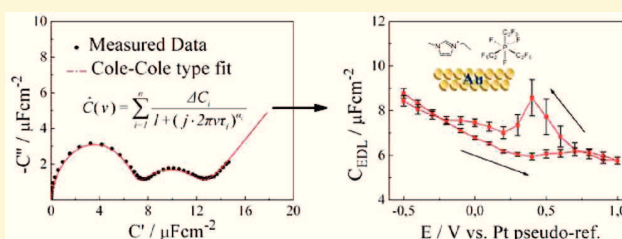
On Capacitive Processes at the Interface between 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate and Au(111)

Marcel Drüschler,* Benedikt Huber, and Bernhard Roling

Department of Chemistry, Philipps University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, 35032 Marburg, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: Electrochemical impedance spectroscopy was used for characterizing the interface between the ultrapure room-temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate, [EMIm]FAP, and a Au(111) working electrode (WE). Plots of the potential-dependent spectroscopic data in the complex capacitance plane (CCP) reveal the existence of three distinct processes taking place on different time scales. At all WE potentials ranging from -0.5 to $+1.0$ V versus a Pt pseudo-reference electrode, a high-frequency semicircle was detected in the CCP, which was attributed to the formation of an electrochemical double layer (EDL). At intermediate frequencies, a second capacitive process was observed, which is most likely related to electrode de-/reconstruction in the cathodic regime and to a strong interaction between the Au(111) surface and FAP[−] anions in the anodic regime. When the WE potential becomes either more negative than -0.4 V or more positive than $+0.8$ V, a third ultraslow process was detected, which seems to become Faradaic in the low-frequency limit. To extract differential capacitance values for EDL formation and for the second capacitive process, the complex capacitance data were fitted to an empirical Cole–Cole type equation. We find a significant hysteresis in the potential dependence of the differential double-layer capacitance (C_{EDL}). The capacitance relaxation strength of the second process is particular high at electrode potentials around $+0.4$ V and at potentials more negative than -0.4 V.



I. INTRODUCTION

Room-temperature ionic liquids (RTILs) have been the object of many recent studies, because most of them show outstanding properties^{1–3} that are relevant for a broad range of possible (electrochemical) applications. For instance, they can be used as electrolytes in electrochemical supercapacitors,^{4–7} as gate dielectrics in field-effect double-layer transistors,⁸ as reaction media for metal deposition,^{9–12} and as solvents for various chemical and electrochemical reactions.^{3,13} In supercapacitor applications, the broad electrochemical window of many RTILs offers perspectives for increasing the maximum voltage. However, the usage of RTILs in this field is still hindered by the limited knowledge about the structure and dynamics of the interface between RTILs and typical electrode materials, although some progress has been made in the past years.^{14,15}

RTILs are dense ionic systems, and therefore, the classical mean-field EDL models of Helmholtz, Gouy, Chapman, and Stern cannot be used for describing the interfacial structure. Steric effects due to the finite size of the ions, the individual ion–ion and ion–electrode interactions, and the variation of the permittivity with distance from the electrode surface have to be taken into account. It is straightforward to consider the finite volume of the ions first, because this can be done at the mean-field level, resulting in analytical expressions for the differential capacitance of the EDL. Recently, Kornyshev presented a

mean-field lattice gas model of the EDL and showed that, at high ion densities, the potential-dependent differential capacitance of the EDL differs strongly from the predictions of the classical Gouy–Chapman model.¹⁶ The differential capacitance C_{EDL} is defined as

$$C_{\text{EDL}} = \left. \frac{\partial q}{\partial(\Delta\phi)} \right|_{\mu, T, p} \quad (1)$$

Here, q denotes the electrode charge, whereas $\Delta\phi$ is the potential difference between the electrode and the bulk of the RTIL. C_{EDL} is measured while keeping the bulk chemical potential of the RTIL, μ , the temperature, T , and the pressure, p , constant. In the classical Gouy–Chapman model, ions are treated as point charges leading to an exponentially increase of C_{EDL} with increasing electrode potential. The origin is a very strong accumulation of counterions close to the electrode at high potentials. In contrast, when the finite ion volume is taken into account, a global maximum of C_{EDL} at the point of zero charge (bell-shaped curve) or two distinct maxima very close to it (camel-shaped curve) are predicted, depending on the relative

Received: January 14, 2011

Revised: February 17, 2011

Published: March 10, 2011

ion density, γ , in Kornyshev's model.¹⁶ At high electrode potentials (positive or negative), C_{EDL} drops with increasing potential. The thermodynamic origin of this effect is the large entropy penalty when more and more counterions are accumulated at the electrode. Therefore, the thickness of the EDL grows with increasing electrode potential (lattice saturation effect).¹⁶ Shortly after Kornyshev's publication, Oldham used a modified Gouy–Chapman approach to derive similar expressions for C_{EDL} as in Kornyshev's theory.^{16,17} We note that finite ion volume approaches have already been published in the early 40s and 50s,^{18–21} but later, they have hardly attracted the electrochemists' attention, maybe except electrochemists working in the field of molten salts.²²

The influences on C_{EDL} of the polarizability of ions and of specific ion adsorption were both studied by Lauw et al. using self-consistent mean-field theory (SCMFT) calculations.^{23,24} They showed that the polarizability of ions leads to a potential-dependent spatial distribution of the dielectric permittivity close to the charged surface and identified the polarizability as a key factor that supports camel-shaped $C_{\text{EDL}}(\Delta\phi)$ curves. Furthermore, they found that the presence of specifically adsorbed ions changes the potential-dependence of C_{EDL} within a small potential range close to the point of zero charge. The point of zero charge itself is shifted along the potential axis depending on the strength of specific adsorption. At the same time, Tazi et al. used molecular dynamics simulations (MDS) to study the influence of electrode–ion interactions on the potential dependence of C_{EDL} .²⁵ They observed a potential-induced ordering of the ions in a way that they mimic the electrode surface structure. This epitaxial process is only visible if the polarization of the ions and the polarization of the electrode (interaction of the ions with induced image charges inside the metal) are taken into account. This process creates a sharp maximum of C_{EDL} at the potential at which the epitaxial process takes place.

Theoretical predictions for C_{EDL} can be tested by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The complex capacitance $\hat{C}(\nu)$ can be calculated from the complex impedance $\hat{Z}(\nu)$ via $\hat{C}(\nu) = (j \cdot 2\pi\nu\hat{Z}(\nu))^{-1}$, where j denotes the imaginary unit and ν the measurement frequency. For an ideal capacitive interface, the real part of $\hat{C}(\nu)$ levels into a C_{EDL} plateau at low frequencies. However, real RTIL/electrode interfaces show deviations from this ideal capacitive behavior. To account for this, the interface has often been described with the help of a so-called constant phase element (CPE) instead of an ideal capacitor. Empirical relations were then used to estimate C_{EDL} from the CPE parameters.

Numerous EIS studies on the EDL between different RTILs and solid electrodes have been carried out so far.^{14,26–37} The obtained $C_{\text{EDL}}(\Delta\phi)$ curves do not exhibit a clear trend, and the results are, in part, contradictory. In a recent mini-review, Lockett et al. commented on the diversity of C_{EDL} data.¹⁴ They discussed the influence of various parameters on $C_{\text{EDL}}(\Delta\phi)$, in particular, the influence of the RTIL purity, of the electrode material, of the electrode surface preparation, and of the exact measurement method. An important parameter is the structure of the electrode surface. Almost all of these measurements were carried out using either polycrystalline metal surfaces or glassy carbon (GC) electrodes. These electrodes exhibit a heterogeneous surface structure, and it is difficult to assess the influence of the heterogeneities on the $C_{\text{EDL}}(\Delta\phi)$ data.

Consequently, it was the aim of the present study to characterize the interface between a well-prepared single-crystalline

metal electrode and a RTIL of the highest purity that is available at present. We chose a Au(111) electrode and the RTIL, [EMIm]FAP. In this paper, we show that, by means of EIS, three distinct processes are detectable at the interface. These processes are most easily resolved when plotting the data in the CCP. Two of these processes are clearly capacitive, one of them being EDL formation. We discuss critically the usage of CPE fits for estimating the EDL capacitance C_{EDL} , and we suggest an alternative way based on the empirical Cole–Cole expression. Furthermore, we show that, due to the potential-dependent overlap of different interfacial processes in the CCP, a plot of constant-frequency capacitance data versus the electrode potential may lead to misleading results for capacitance maxima and minima.

II. EXPERIMENTAL SECTION

[EMIm]FAP was purchased from Merck KGaA in ultrapure quality (water, alkali metals, and halides contents were below 10 ppm). During the measurements, the home-made electrochemical cell was placed in a glovebox with an ultra-high-purity N_2 atmosphere (LABstar, MBRAUN GmbH; H_2O and O_2 contents of the box <1 ppm). The cell was temperature-controlled, and all measurements were carried out at $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$. A three-electrode configuration was used with a polycrystalline Pt wire acting as the RE, a Pt crucible (80% Pt, 20% Rh, purchased from Mettler Toledo GmbH) with a volume of 150 μL acting as the container for the RTIL and as the counter electrode (CE), and a Au single crystal (Au(111), MaTeck GmbH) acting as the WE.

The Au single crystal was a cylinder with a diameter of 3 mm and a height of 5 mm. The Au(111) surface was orientated to values better than 1° . To allow for an easier connection to the cell, a Au wire was soldered to the upper end of the Au cylinder. Before starting a measurement, the single crystal was annealed in a propane gas flame to light red heat for 30 s and then it was allowed to cool under an Ar flow.^{38,39} All of the low-index Au surfaces reconstruct under these conditions. They exhibit the same surface structures as the surfaces prepared in UHV by a sequence of annealing and sputtering processes.⁴⁰ In the case of Au(111)(1 \times 1), the surface exhibits a Au(111)($22 \times \sqrt{3}$) structure after annealing. STM studies show that surfaces prepared this way exhibit broad atomically flat terraces that are well-ordered.³⁸

The contact between the Au(111) surface and the RTIL was established by the dipping technique.⁴¹ The polished and orientated surface of the single crystal was moved in the direction of the RTIL, until it was in contact with the RTIL surface. While the Au(111) surface was carefully moved backward, a thin tube of the RTIL was formed, because the RTIL adhered to the surface of the electrode. By using this technique, a contact between the nonorientated and nonpolished side walls of the single crystal and the RTIL could be avoided.

The potential of a Pt pseudo-reference electrode is determined by the formation of oxide films on the Pt surface. Their existence and chemical composition were proved by Anson and Lingane.⁴² To achieve comparable conditions for every single experiment, the cleaned Pt wire was annealed in a propane gas flame for a few minutes, until a very thin oxide film had been formed. In this way, the potential shift of the RE during measurements over extended time intervals could be limited to less than 100 mV, as compared with values of several 100 mV reported in the literature.⁴³

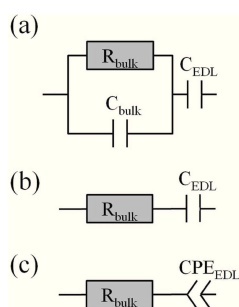


Figure 1. (a) Equivalent circuit describing an ideal capacitive EDL. (b) Simplified equivalent circuit describing an ideal capacitive EDL. (c) Simplified equivalent circuit describing a nonideal capacitive EDL.

The electrochemical cell was connected to a Novocontrol modular measurement system consisting of an Alpha-AK high-resolution impedance analyzer and a POT/GAL 15 V/10 A electrochemical interface. First, a cyclic voltammogram with a scan rate of 10 mV/s was recorded in order to evaluate the electrochemical window. EIS measurements were then carried out at different dc potentials applied to the WE, which were superimposed by a rms ac voltage of 10 mV. The frequency range of the measurements extended from 10 mHz to 1 MHz. After changing the dc potential, the system was allowed to equilibrate for 10 min before the next impedance spectrum was recorded. The impedance spectra were fitted using the WinFit software (Novocontrol Technologies).

III. METHODS FOR DERIVING THE DIFFERENTIAL DOUBLE-LAYER CAPACITANCE FROM IMPEDANCE SPECTRA

In the following, we give a critical overview of different methods for analyzing impedance spectra with respect to the differential double-layer capacitance C_{EDL} . An idealized equivalent circuit for describing the electrical properties of an electrolyte in contact to an ideal blocking electrode is shown in Figure 1a. In this circuit, the bulk properties of the electrolyte are described as a resistor R_{bulk} in parallel to a capacitor C_{bulk} , while the ideal capacitive EDL is represented by the capacitor C_{EDL} .

Because $C_{\text{bulk}} \ll C_{\text{EDL}}$, the bulk capacitance, C_{bulk} , can be neglected at frequencies $\nu < (R_{\text{bulk}} \cdot C_{\text{bulk}})^{-1}$ and the circuit can be simplified to a serial connection of R_{bulk} with C_{EDL} , as shown in Figure 1b. The complex capacitance of this equivalent circuit is given by

$$\hat{C}(\nu) = C_{\text{EDL}} \left[\frac{1}{1 + (2\pi\nu\tau_{\text{EDL}})^2} - j \cdot \frac{2\pi\nu\tau_{\text{EDL}}}{1 + (2\pi\nu\tau_{\text{EDL}})^2} \right] \quad (2)$$

Here, $\tau_{\text{EDL}} = R_{\text{bulk}} \cdot C_{\text{EDL}}$ denotes the characteristic time for EDL charging. In the CCP, eq 2 describes a perfect semicircle. The graphical representation of capacitance data in the CCP is a Cole–Cole type plot in analogy to the graphical treatment of dielectric data introduced by K. S. Cole and R. H. Cole in 1941.^{44,45,60} If experimental data were well described by eq 2, there would be two ways to derive C_{EDL} : (i) recording of a complete capacitance spectrum and fit to eq 2 and (ii) capacitance measurement at a fixed frequency $\nu^* \ll (R_{\text{bulk}} \cdot C_{\text{EDL}})^{-1}$ and identification of $C'(\nu^*)$ with C_{EDL} .

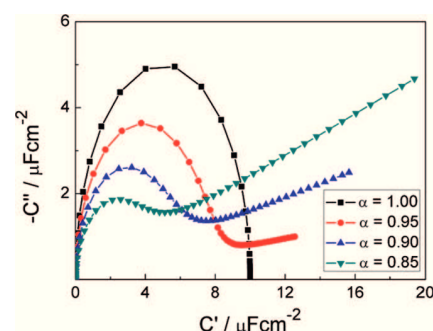


Figure 2. Exemplary CCP plot for the equivalent circuit describing a nonideal capacitive EDL by means of a constant-phase element CPE (Figure 1c). Q was set to $10 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$ and τ_Q to 200 ms.

However, real interfaces between electrolytes and solid electrodes show usually a nonideal capacitive behavior.^{14,27,28,32–37,46–58} The real part of the capacitance, $C'(\nu)$, does not level into a perfect EDL plateau regime, but still increases slightly with decreasing frequency. To account for this observation, the EDL capacitor C_{EDL} in the simplified equivalent circuit of an ideal capacitive EDL (Figure 1b) has been replaced by a constant-phase element CPE_{EDL} ,⁵⁹ as shown in Figure 1c. The complex impedance of a constant-phase element is given by

$$\hat{Z}_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(j \cdot 2\pi\nu)^{\alpha}} \quad (3)$$

with the parameter Q and the exponent $\alpha \leq 1$. The physical origin of deviations from the ideal behavior with $\alpha = 1$ has been discussed controversially. Mainly, two different viewpoints can be found in literature: (i) The nonideal behavior is related to the roughness of the electrode.^{46,48,49} An increased surface roughness leads to a current density distribution along the surface and thus a distribution of EDL charging times. (ii) The nonideal behavior is caused by slow processes (e.g., reorientation of ions, adsorption of ions) at the electrode.^{47,50} We note that the findings of sophisticated experiments indicate that viewpoint (ii) is more relevant.⁵⁰ Deviations from an ideal capacitive behavior are most pronounced in potential ranges where adsorption, desorption, or—what is often induced by the latter processes—surface reconstruction and deconstruction take place.^{50,51,55–58} This holds even for atomically flat surfaces.⁵⁸ Surface roughness seems to enhance the nonideality caused by the slow motions.⁵⁰

The equivalent circuit describing a nonideal capacitive EDL (Figure 1c) leads to the following expression for the complex capacitance $\hat{C}(\nu)$

$$\hat{C}(\nu) = Q \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{(2\pi\nu)^{\alpha+1}\tau_Q^2 + 4\pi\nu\tau_Q \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (2\pi\nu)^{1-\alpha}} - j \cdot \frac{(2\pi\nu)^{\alpha}\tau_Q + \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{(2\pi\nu)^{\alpha+1}\tau_Q^2 + 4\pi\nu\tau_Q \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (2\pi\nu)^{1-\alpha}} \right] \quad (4)$$

with $\tau_Q = R_{\text{bulk}} \cdot Q$. A plot of eq 4 for different exponents α is shown in Figure 2. When $\alpha < 1$, the low-frequency limiting behavior is not capacitive, but both the real and the imaginary parts of the capacitance diverge as $\nu \rightarrow 0$. Consequently, when

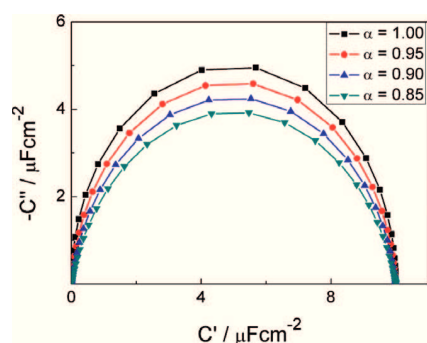


Figure 3. CCP plot for eq 6. C_{EDL} was set to $10 \mu\text{F cm}^{-2}$ and τ_{EDL} to 200 ms.

eq 4 is formally described by a distribution function of parallel ideal capacitances (as given by eq 2), the distribution function cannot be standardized and thus its first moment, the average capacitance, is infinite.⁴⁷ We note that, although Brug et al. derived a mean value for the double-layer capacitance

$$\langle C_{\text{EDL}} \rangle = \sqrt[\alpha]{\frac{Q}{R_{\text{bulk}}^{\alpha-1}}} \quad (5)$$

by means of an analogy observation,⁴⁷ the physical meaning of $\langle C_{\text{EDL}} \rangle$ is unclear, because it is not the first moment of a well-defined capacitance distribution function. This makes the usage of the CPE for deriving C_{EDL} problematic.

In the present study, we decided to fit the capacitance spectra instead with an empirical function that is *capacitive* in its low-frequency limit and, therefore, contains explicitly C_{EDL} as a fit parameter. In the field of dielectric relaxation, ideal Debye behavior is described as a relaxation function that is mathematically identical to eq 2. The simplest approach to account for deviations from Debye behavior is the Cole–Cole expression.^{44,45,60} In the case of EDL formation, a Cole–Cole type expression can be written as

$$\begin{aligned} \hat{C}(\nu) &= \frac{C_{\text{EDL}}}{1 + (j \cdot 2\pi\nu\tau_{\text{EDL}})^{\alpha}} \\ &= C_{\text{EDL}} \left[\frac{1 + (2\pi\nu\tau_{\text{EDL}})^{\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(2\pi\nu\tau_{\text{EDL}})^{\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (2\pi\nu\tau_{\text{EDL}})^{2\alpha}} \right. \\ &\quad \left. - j \cdot \frac{(2\pi\nu\tau_{\text{EDL}})^{\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(2\pi\nu\tau_{\text{EDL}})^{\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (2\pi\nu\tau_{\text{EDL}})^{2\alpha}} \right] \quad (6) \end{aligned}$$

Equation 6 describes a suppressed semicircle, as shown in Figure 3.

If more than one capacitive process takes place, we write down the complex capacitance as a sum of Cole–Cole type expressions:

$$\hat{C}(\nu) = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta C_i}{1 + (j \cdot 2\pi\nu\tau_i)^{\alpha_i}} \quad (7)$$

Here, ΔC_i and τ_i denote the capacitance relaxation strength and the relaxation time of process i , respectively.

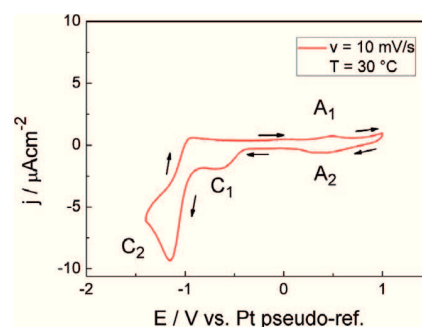


Figure 4. Cyclic voltammogram of [EMIm]FAP at Au(111) (scan rate = 10 mV/s).

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Cyclic Voltammetry. In Figure 4, we show the cyclic voltammogram (CV) of [EMIm]FAP at Au(111) obtained with a scan rate of 10 mV/s. The potential scan was started at 0.0 V versus the Pt RE. The potential was first swept into the cathodic direction up to -1.4 V, then into the anodic direction up to $+1.0$ V, and finally back to 0.0 V.

Within this potential window, four current peaks, C_1 , C_2 , A_1 and A_2 , were detectable. An interpretation of the current peaks C_1 and C_2 is beyond the scope of the present study, because our focus is on capacitive processes. In a potential range from -0.5 to $+1.0$ V, the currents are mainly capacitive, except a small anodic peak A_1 at $+0.3$ V with a peak current density of $+0.7 \mu\text{A cm}^{-2}$ and a corresponding cathodic peak, A_2 . Consequently, EIS measurements were carried out in this potential range.

B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. For the EIS measurements, a WE potential of -0.5 V was selected as the starting point and $+1.0$ V as the returning point. The potential was swept in 0.1 V steps in the anodic direction and returned to -0.5 V after reaching $+1.0$ V. At any potential, the full EIS spectrum was recorded. Exemplary spectra in the complex capacitance plane are shown in Figure 5.

At any electrode potential, distinct processes are detected. At high frequencies above 80 Hz, there is a semicircle caused by EDL formation. At lower frequencies in the range from 80 to 0.1 Hz, a second capacitive process is visible. In a potential range from -0.3 to $+0.1$ V, this slower capacitive process manifests in a well-resolved semicircle, whereas outside this range, the semicircle seems to be superimposed by the complex capacitance of a third very slow process that dominates the overall capacitance at frequencies below 0.1 Hz. When the potential becomes either more negative than -0.4 V or more positive than $+0.8$ V, this third process becomes faster and shows an approximate Faradaic behavior in the low-frequency limit (phase angle close to 0°). The nature of this third process is unclear at present. Here, it is interesting to note that Pajkossy and Kolb have very recently published a paper on the capacitance of the Au(100)/1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate interface.³⁷ In this paper, they discuss also distinct capacitive processes at this interface.

For a quantitative analysis of the capacitive processes, the experimental $\hat{C}(\nu)$ data were fitted to eq 7. As an example, Figure 6 shows data and fit at a potential of 0.0 V. The capacitance relaxation strength of the fastest process is identified with the EDL capacitance, that is, $\Delta C_1 = C_{\text{EDL}}$. In Figure 7, C_{EDL} is plotted versus the electrode potential.

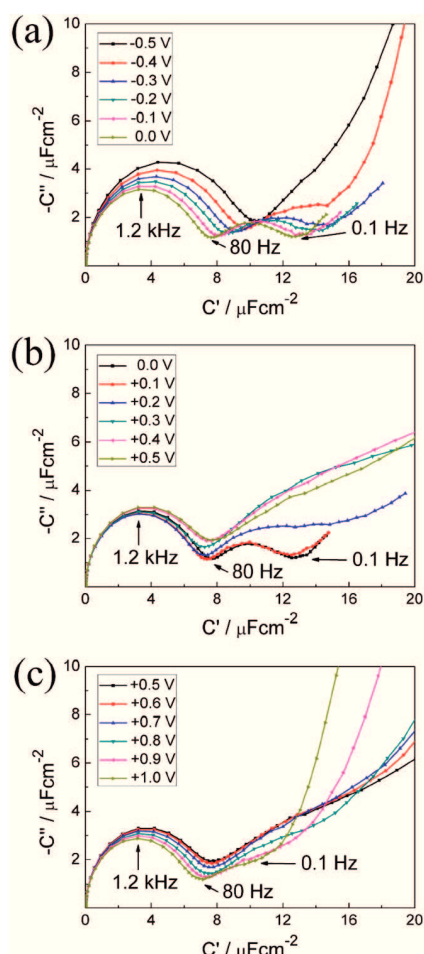


Figure 5. (a) CCP plots for the interface [EMIm]FAP/Au(111) in the potential range between -0.5 and 0.0 V versus a Pt RE, (b) between 0.0 and $+0.5$ V, and (c) between $+0.5$ and $+1.0$ V.

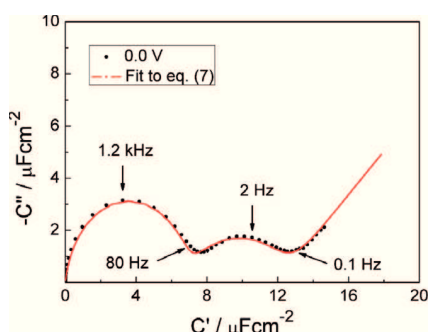


Figure 6. CCP plot for the interface [EMIm]FAP/Au(111) at 0.0 V together with a fit to eq. 7.

For the forward scan, a broad local minimum of C_{EDL} is detected at $+0.4$ V, followed by a hump at $+0.7$ V. The potential dependence of C_{EDL} obtained for the backward scan looks different. The curve exhibits a local maximum at $+0.4$ V, followed by a local minimum at $+0.2$ V. The observation that the values obtained for C_{EDL} depend on the scan direction was reported for the first time by Lockett et al. and was confirmed by two other studies.^{27,32,36} We assume that processes taking place

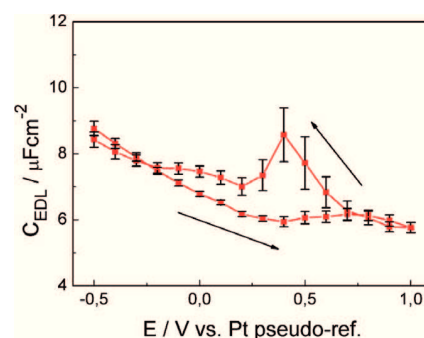


Figure 7. Potential dependence of the differential double-layer capacitance C_{EDL} of the [EMIm]FAP/Au(111) interface.

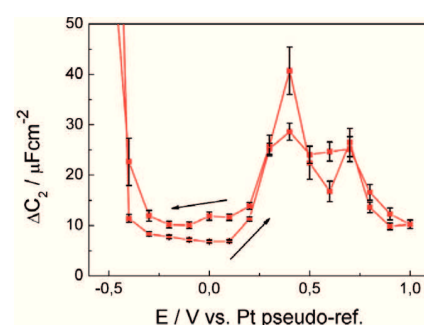


Figure 8. Potential dependence of ΔC_2 in the potential range between -0.5 and $+1.0$ V.

on considerable longer time scales than EDL charging, for example, ion adsorption/desorption or surface reconstruction/deconstruction, exert an influence on the EDL structure and lead to the observed hysteresis.

A comparison with the theoretical predictions of Kornyshev¹⁶ and Oldham¹⁷ is difficult, because their models neither take into account non-Coulombic interactions between ions and surface atoms nor possible changes of the electrode surface structure. However, it is obvious that the potential-dependent features in our experimental $C_{EDL}(\Delta\phi)$ curves are generally broader than in Kornyshev's and Oldham's theory. Furthermore, lattice saturation effects are not detectable within our potential window.

In Figure 8, we plot the capacitance relaxation strength of the second capacitive process, ΔC_2 , versus the electrode potential. ΔC_2 becomes particularly large at potentials more negative than -0.4 V and in a potential range around $+0.4$ V. If the processes at the [EMIm]FAP/Au(111) interface are similar to those reported previously for the [Py₁₄]FAP/Au(111) interface,⁶¹ the capacitance relaxation at potentials more negative than -0.4 V could be due to the Au(111)($22 \times \sqrt{3}$) deconstruction/reconstruction of the electrode surface. The deconstruction/reconstruction process changes the electronic properties of the Au surface so that a charge flow is necessary to keep the electrode potential constant. The capacitance relaxation around $+0.4$ V could be due to a strong interaction of FAP[−] anions with Au atoms accompanied by a partial electron transfer. We cannot totally exclude that halide impurities also contribute to the capacitance relaxation, although their content is below 10 ppm. For both processes, surface deconstruction/reconstruction and anion/electrode

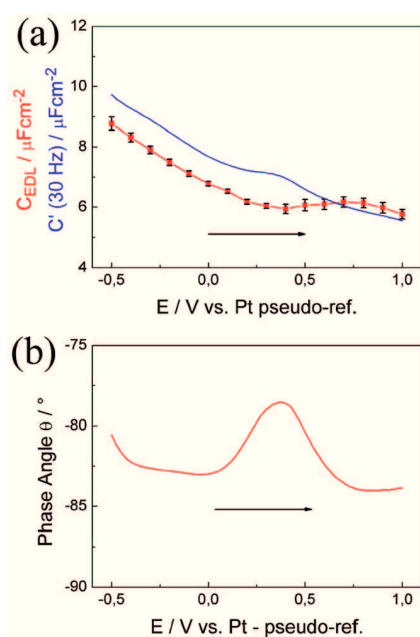


Figure 9. (a) Comparison of the potential dependence of C' (30 Hz) to the potential dependence of C_{EDL} , obtained from the fitting of the spectra. (b) Potential dependence of the phase angle θ at 30 Hz.

interaction, an energy barrier has to be overcome. This barrier leads to a slower kinetics as compared with EDL formation.

Finally, we note that the superposition of different processes in the complex capacitance spectra makes single-frequency measurements of C_{EDL} highly problematic.^{14,26,27,29,30,33,36} As seen from Figure 5, the overlap of the EDL semicircle with the capacitance contributions of slower processes depends on the electrode potential. To illustrate the implications, we plot in Figure 9a the real part of the capacitance measured at 30 Hz in comparison to the C_{EDL} obtained from the fitting of the spectra. Although the values for C' (30 Hz) and C_{EDL} are similar, there is a clear difference in the potential-dependent features. Whereas C' (30 Hz) exhibits a weak maximum around +0.4 V, C_{EDL} exhibits a weak minimum in the same potential range and a maximum around +0.7 V. In Figure 9b, we show that the phase angle measured at 30 Hz exhibits a clear maximum around +0.4 V, this maximum being due to the large capacitance relaxation strength ΔC_2 of the second capacitive process in this potential range (see Figure 8). Because potential-dependent features of the differential capacitance are an important piece of information when comparing theory and experiment, it is highly recommendable to record EIS spectra over broad frequency ranges and to carry out careful fits of the spectra. Single-frequency plots should be considered with caution.

V. CONCLUSION

Within a potential range extending from -0.5 to +1.0 V versus a Pt RE, the [EMIm]FAP/Au(111) interface is characterized by two distinct capacitive processes taking place on different time scales. At any electrode potential, an almost perfect semicircle caused by EDL formation is detectable at frequencies above 80 Hz. At lower frequencies, we notice another capacitive process, which we attributed to reconstruction/deconstruction of Au(111) in the cathodic regime and to strong interaction of

Au(111) with FAP⁻ anions, accompanied by a partial electron transfer in the anodic regime. At frequencies below 0.1 Hz, the capacitance spectra are governed by a third ultraslow process that shows Faradaic behavior in its low-frequency limit.

An empirical Cole–Cole-type expression was used to obtain quantitative information on the capacitive processes. C_{EDL} exhibits a clear hysteresis due to the influence of slower processes on the EDL structure. The relaxation strength of the second capacitive process becomes particularly large for potentials more negative than -0.4 V and for potentials around +0.4 V. We suppose that this can be attributed to charge flow to the Au(111) surface caused by surface reconstruction/deconstruction in the cathodic regime and by a strong interaction of anions with Au(111) accompanied by electron transfer in the anodic regime. To verify our assumption, a combination of capacitance measurements with other experimental techniques, such as in situ STM and AFM, will be needful.⁶¹

■ ASSOCIATED CONTENT

S Supporting Information. The results of the fit of our capacitance spectra by eq 7. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: drueschm@staff.uni-marburg.de. Phone: +49-6421-28-22305.

■ ACKNOWLEDGMENT

This work was financially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the Priority Program SPP 1191 – Ionic Liquids, and by the Fonds der Chemischen Industrie (Ph.D. stipend for M.D.). We are thankful to Prof. Frank Endres and Dr. Natalia Borisenko (Clausthal University of Technology) for sending us [EMIm]FAP in ultrapure quality and for many helpful discussions.

■ REFERENCES

- (1) Buzzeo, M. C.; Evans, R. G.; Compton, R. G. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1106.
- (2) Galinski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567.
- (3) Hapiot, P.; Lagrost, C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238.
- (4) Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P.; Taberna, P. L. *Science* **2006**, *313*, 1760.
- (5) Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845.
- (6) Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P. L.; Gogotsi, Y.; Simon, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2730.
- (7) Chmiola, J.; Largeot, C.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Gogotsi, Y. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3440.
- (8) Yuan, H.; Shimotani, H.; Tsukazaki, A.; Ohtomo, A.; Kawasaki, M.; Iwasa, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1046.
- (9) Endres, F.; Bukowski, M.; Hempelmann, R.; Natter, H. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3550.
- (10) El Abedin, S. Z.; Moustafa, E. M.; Hempelmann, R.; Natter, H.; Endres, F. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1535.
- (11) El Abedin, S. Z.; Pölleth, M.; Meiss, S. A.; Janek, J.; Endres, F. *Green Chem.* **2007**, *9*, 549.
- (12) Ispas, A.; Adolphi, B.; Bund, A.; Endres, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1793.
- (13) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.

- (14) Lockett, V.; Horne, M.; Sedev, R.; Rodopoulos, T.; Ralston, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12499.
- (15) Su, Y. Z.; Fu, Y. C.; Wei, Y. M.; Yan, J. W.; Mao, B. W. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2764.
- (16) Kornyshev, A. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5545.
- (17) Oldham, K. B. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *613*, 131.
- (18) Bikerman, J. J. *Philos. Mag.* **1942**, *33*, 384.
- (19) Freise, V. Z. *Elektrochem.* **1952**, *56*, 822.
- (20) Eigen, M.; Wicke, E. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 702.
- (21) Brodowsky, H.; Strehlow, H. Z. *Elektrochem.* **1958**, *63*, 262.
- (22) Graves, A. D.; Inman, D. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1970**, *25*, 357.
- (23) Lauw, Y.; Horne, M. D.; Rodopoulos, T.; Leermakers, F. A. M. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 117801.
- (24) Lauw, Y.; Horne, M. D.; Rodopoulos, T.; Nelson, A.; Leermakers, F. A. M. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11149.
- (25) Tazi, S.; Salanne, M.; Simon, C.; Turq, P.; Pounds, M.; Madden, P. A. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8453.
- (26) Su, Y. Z.; Fu, Y. C.; Yan, J. W.; Chen, Z. B.; Mao, B. W. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5250.
- (27) Lockett, V.; Sedev, R.; Ralston, J.; Horne, M.; Rodopoulos, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7486.
- (28) Silva, F.; Gomes, C.; Figueiredo, M.; Costa, R.; Martins, A.; Pereira, C. M. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *622*, 153.
- (29) Islam, Md. M.; Alam, M. T.; Ohsaka, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16568.
- (30) Alam, M. T.; Islam, Md. M.; Okajima, T.; Ohsaka, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16600.
- (31) Gnahn, M.; Pajkossy, T.; Kolb, D. M. *Electrochim. Acta* **2009**, *55*, 6212.
- (32) Druschler, M.; Huber, B.; Passerini, S.; Roling, B. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3614.
- (33) Zheng, J. P.; Goonetilleke, P. C.; Pettit, C. M.; Roy, D. *Talanta* **2010**, *81*, 1045.
- (34) Siinor, L.; Lust, K.; Lust, E. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1058.
- (35) Siinor, L.; Lust, K.; Lust, E. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, F83.
- (36) Gore, R. T.; Bond, T.; Zhang, W.; Scott, R. W. J.; Burgess, I. J. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1340.
- (37) Pajkossy, T.; Kolb, D. M. *Electrochem. Commun.* **2011**, DOI: 10.1016/j.elecom.2011.01.004.
- (38) Batina, N.; Dakkouri, A. S.; Kolb, D. M. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *370*, 87.
- (39) Hölzle, M. H.; Wandlowski, Th.; Kolb, D. M. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *394*, 271.
- (40) Kolb, D. M.; Schneider, J. *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 929.
- (41) Dickertmann, D.; Koppitz, F. D.; Schultze, J. W. *Electrochim. Acta* **1976**, *21*, 967.
- (42) Anson, F. C.; Lingane, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4901.
- (43) Huber, B.; Roling, B. *Electrochim. Acta* **2011**, DOI: 10.1016/j.electacta.2011.02.055.
- (44) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- (45) Kremer, F.; Schönhals, A., Eds. *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer-Verlag: Berlin, 2003.
- (46) Scheider, W. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 127.
- (47) Brug, G. J.; Van den Enden, A. L. G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *176*, 275.
- (48) Liu, S. H. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 529.
- (49) Bates, J. B.; Chu, Y. T.; Stribling, W. T. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 627.
- (50) Pajkossy, T. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *364*, 111.
- (51) Pajkossy, T. *Solid State Ionics* **1997**, *94*, 123.
- (52) Zoltowski, P. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *443*, 149.
- (53) Hsu, C. H.; Mansfield, F. *Corrosion* **2001**, *57*, 747.
- (54) Orazem, M. E.; Shukla, P.; Membrino, M. A. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2027.
- (55) Pajkossy, T. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1997.
- (56) Neves, R. S.; De Robertis, E.; Motheo, A. J. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1215.
- (57) Neves, R. S.; De Robertis, E.; Motheo, A. J. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 1379.
- (58) Chilcott, T. C.; Wong, E. L. S.; Coster, H. G. L.; Coster, A. C. F.; James, M. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3766.
- (59) Fricke, H. *Philos. Mag.* **1932**, *14*, 310.
- (60) Böttcher, C. J. F.; Bordewijk, P. *Theory of Electric Polarization: Dielectrics in Time-Dependent Fields*, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 1992; Vol. II, Chapters XIII and IX.
- (61) Atkin, R.; Borisenko, N.; Druschler, M.; El Abedin, S. Z.; Endres, F.; Hayes, R.; Huber, B.; Roling, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, DOI: 10.1039/c0cp02846k.



Discussion

Commentary on ‘The interface between Au(1 1 1) and an ionic liquid’

Marcel Drüschler*, Bernhard Roling

Philipps University of Marburg, Department of Chemistry, Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 February 2011

Received in revised form 15 April 2011

Accepted 23 May 2011

Available online 1 June 2011

Keywords:

Electrochemical impedance spectroscopy

Double layer

Capacitance

Ionic liquid

Equivalent circuit

ABSTRACT

Recently, Gnahm et al. [Electrochim. Acta 55 (2010) 6212] analyzed and discussed capacitive processes at the interface between the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and a single-crystalline Au(1 1 1) electrode. In order to derive interfacial capacitance spectra, they subtracted the bulk resistance R_s from the experimental impedance spectra $\hat{Z}(\nu)$ and used the following expression $\hat{C}_{sub}(\nu) = (i2\pi\nu \times (\hat{Z}(\nu) - R_s))^{-1}$. The subtraction procedure was based on the assumption that $\lim_{\nu \rightarrow \infty} Z'(\nu) = R_s$. In this commentary we argue that this assumption neglects the high-frequency capacitance C_s acting in parallel to R_s . In a three-electrode setup, the high-frequency capacitance is often governed by the input capacitance of the reference electrode. The parallel action of C_s and R_s results in $\lim_{\nu \rightarrow \infty} Z'(\nu) = 0$. Consequently, the subtraction of R_s leads, in general, to negative $-C''_{sub}(\nu)$ values at high frequencies which have no physical meaning. Moreover, the subtraction procedure causes an artificial distortion of the double layer semicircle in the complex capacitance plane.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Ionic liquids (ILs) represent a promising class of novel electrolytes for various electrochemical applications, since they offer a unique combination of properties, like high electrochemical and thermal stability as well as high ionic conductivity [1–3]. However up to now, only little is known about the structure and dynamics of the interface between ionic liquids and electrode materials [4,5]. Single-crystalline metal surfaces with well-defined structures, such as Au(1 0 0) or Au(1 1 1), are well suited for basic experimental studies.

One method for characterizing the interfacial structure and dynamics is electrochemical impedance spectroscopy. The obtained complex impedance spectra $\hat{Z}(\nu)$ can be transformed into complex capacitance spectra $\hat{C}(\nu)$ via [6]:

$$\hat{C}(\nu) = (i2\pi\nu \cdot \hat{Z}(\nu))^{-1} = C'(\nu) + iC''(\nu) \quad (1)$$

where ν denotes the frequency and i is the imaginary unit. In an ideal three-electrode setup, the high-frequency part of the spectra $\hat{Z}(\nu)$ and $\hat{C}(\nu)$ is governed by the bulk electrical properties of the IL, while the low-frequency part is governed by the properties of the interface between the IL and the metal acting as working electrode. If the interface could be described as a double layer

with ideal capacitive properties, the real part of the capacitance, $C'(\nu)$, would have the following high-frequency and low-frequency limits: $\lim_{\nu \rightarrow \infty} C'(\nu) = C_{bulk}$ and $\lim_{\nu \rightarrow 0} C'(\nu) = C_{EDL}$. Here, C_{bulk} and C_{EDL} denote the bulk capacitance of the IL and the double layer capacitance, respectively. However, real IL/metal interfaces exhibit a non-ideal capacitive behavior [4,5,7–11]. In addition, the input capacitance of the reference electrode influences often the high-frequency data resulting in a high-frequency capacitance C_s which is considerably larger than the bulk capacitance of the IL [12].

In order to obtain information about the electrode/IL interface, it would be helpful to remove all contributions from the impedance spectra which are not related to IL/metal interface. In recent papers, Pajkossy, Kolb and coworkers [10,11] subtracted the frequency-independent bulk resistance R_s of the IL from the frequency-dependent complex impedance $\hat{Z}(\nu)$ and calculated a complex capacitance via

$$\hat{C}_{sub}(\nu) = (i2\pi\nu \cdot (\hat{Z}(\nu) - R_s))^{-1} \quad (2)$$

In this commentary, we argue that this procedure is not suitable for deriving an interfacial capacitance, since it neglects the influence of the high-frequency capacitance C_s acting in parallel to R_s . A parallel $R_s||C_s$ element is characterized by $\lim_{\nu \rightarrow \infty} Z'(\nu) = 0$, i.e., at high frequencies, the real part of the impedance, $Z'(\nu)$, becomes smaller than R_s . Therefore, Eq. (2) yields negative $-C''_{sub}(\nu)$ values at high frequencies, whereas $-C''(\nu)$ values obtained from Eq. (1) are positive. The negative $-C''_{sub}(\nu)$ values are an artifact of the subtraction procedure. Moreover, the entire high-frequency capacitance semi-

* Corresponding author. Tel.: +49 6421 2822305; fax: +49 6421 2822309.
E-mail address: drueschm@staff.uni-marburg.de (M. Drüschler).

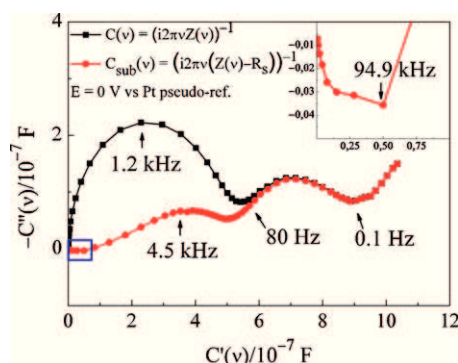


Fig. 1. Complex capacitance plane for the system 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) at 0 V versus a Pt pseudo-reference electrode ($T = 30^\circ\text{C}$). The black squares represent the complex capacitance data obtained by applying transformation Eq. (1) and the red circles show the data obtained by using transformation Eq. (2). In the inset, we show a magnification of the blue box with negative $-C''_{\text{sub}}(v)$ values in the high-frequency range. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

circle due to double layer formation is artificially distorted by the procedure.

2. Discussion

In the following, we use impedance data taken in our lab as an example for illustrating the outcome of the subtraction procedure according to Eq. (2). The data were obtained on the system 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) at a dc potential of 0 V versus a Pt pseudo-reference electrode. The dc potential was superimposed by a small ac voltage of 10 mV, the frequency range extended from 10 mHz to 1 MHz and the temperature was kept at 30°C during the measurement. For further information about experimental and technical issues see [8,9].

From the measured complex impedance spectrum, we calculated the complex capacitance spectrum via Eq. (1). In Fig. 1, we show the capacitance spectrum as black circles in the complex capacitance plane. We observe two slightly suppressed semicircles caused by two distinct capacitive processes. The process in the frequency range from 1 MHz to about 80 Hz can be attributed to double layer formation [8,9]. In this frequency range, the real part of the capacitance $C'(v)$ increases with decreasing frequency from the high-frequency capacitance C_s , which is mainly governed by the input capacitance of the reference electrode, to the double layer capacitance C_{EDL} . Since C_s is almost three orders of magnitude smaller than C_{EDL} , the input capacitance of the reference electrode does not hinder the exact determination of double layer capacitance. The nature of the second semicircle in the frequency range from about 80 Hz to about 0.1 Hz is still under debate [8–11].

In comparison, the red data points show the $\hat{C}_{\text{sub}}(v)$ spectra. It is evident that the entire high-frequency semicircle is strongly affected by the subtraction of R_s , while the low-frequency semicircle is almost unaffected. At frequencies above a few kHz, the imaginary part $-C''_{\text{sub}}(v)$ changes its sign and becomes negative. In order to rationalize this finding, we calculate $-C''_{\text{sub}}(v)$ from Eq. (2):

$$-C''_{\text{sub}}(v) = \frac{Z'(v) - R_s}{2\pi v \cdot [(Z'(v) - R_s)^2 + (Z''(v))^2]} \quad (3)$$

Eq. (3) implies that $-C''_{\text{sub}}(v)$ is positive for frequencies at which $Z'(v) > R_s$, but becomes negative for frequencies at which $Z'(v) < R_s$.

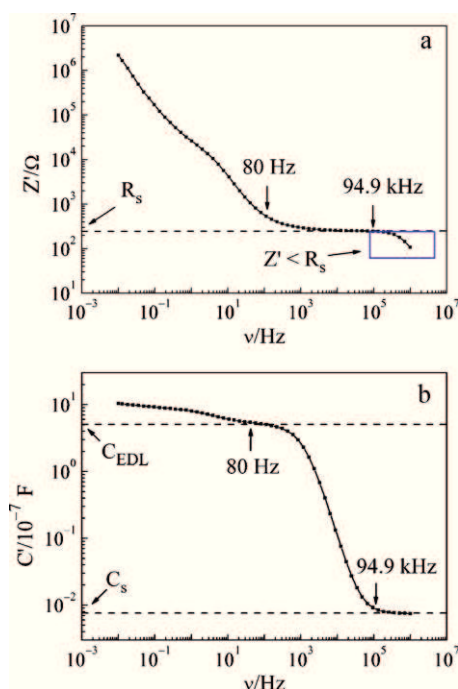


Fig. 2. (a) Frequency-dependent real part of the complex impedance for the system 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) at 0 V versus a Pt pseudo-reference electrode ($T = 30^\circ\text{C}$). (b) Frequency-dependent real part of the capacitance calculated from Eq. (1) for the system 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) at 0 V versus a Pt pseudo-reference electrode ($T = 30^\circ\text{C}$).

In contrast, $-C''(v)$ derived from Eq. (1) is positive for samples with resistive and capacitive properties. In Fig. 2a, we show that at frequencies above 95 kHz, $Z'(v)$ becomes smaller than R_s . The reason is the high-frequency capacitance C_s acting in parallel to R_s . The high-frequency capacitance C_s governs the real part of the capacitance $C'(v)$ at high frequencies as shown in the plot in Fig. 2b. A parallel $R_s||C_s$ element gives the following contribution to the real part of the impedance:

$$Z'_{R_s||C_s}(v) = \frac{R_s}{1 + (2\pi v \cdot \tau_s)^2} \quad (4)$$

with the relaxation time $\tau_s = R_s \cdot C_s$. At high frequencies, $Z'(v)$ is virtually identical to $Z'_{R_s||C_s}(v)$. Thus, the high-frequency limit of the real part of the impedance is: $\lim_{v \rightarrow \infty} Z'(v) = \lim_{v \rightarrow \infty} Z'_{R_s||C_s}(v) = 0$, and not R_s as stated in a paper by Gnahm et al. [10]. Since in the frequency range down to 80 Hz, $Z'(v)$ is not much larger than R_s , the entire high-frequency capacitance semicircle is strongly distorted by the subtraction procedure.

From the intersection of $C''_{\text{sub}}(v)$ with the real capacitance axis, Gnahm et al. derived a so-called 'high-frequency capacitance' C_{hf} . Since this intersection is an artifact caused by the subtraction procedure, we argue that the C_{hf} values cannot be identified with an interfacial capacitance or double layer capacitance.

Finally, we emphasize that the validity of our arguments is not limited to impedance/capacitance data presented here. In this context, it is instructive to consider an idealized equivalent circuit for the IL/metal interface, as sketched in Fig. 3a. Here, the bulk properties of the IL are described by a parallel $R_s||C_{\text{bulk}}$ element, while C_{EDL} represents an ideal double layer capacitance. For such an ideal system, the subtraction procedure leads to even more dramatic effects.

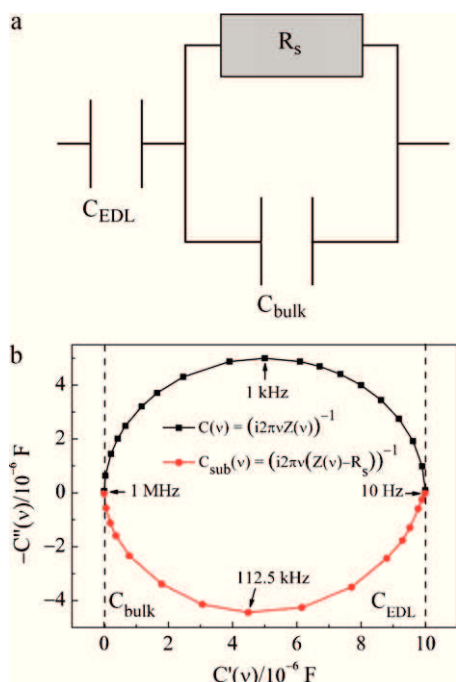


Fig. 3. (a) Equivalent circuit describing an ideal capacitive interface. R_s represents the bulk resistance, C_{bulk} the bulk capacitance and C_{EDL} the electrochemical double layer capacitance. (b) Complex capacitance plane calculated for an ideal capacitive interface which can be described by the equivalent circuit of Fig. 3a. R_s was set to 100 Ω , C_{bulk} to 10 pF and C_{EDL} to 10 μ F. The black squares represent the complex capacitance data obtained by applying transformation Eq. (1) and the red circles show the data obtained by using transformation Eq. (2). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

The complex impedance $\hat{Z}(\nu)$ of this equivalent circuit is given by:

$$\hat{Z}(\nu) = \frac{1}{C_{EDL}} \left[\frac{\tau_{EDL}}{1 + (2\pi\nu \cdot \tau_s)^2} - i \cdot \frac{1 + (2\pi\nu)^2 \cdot \tau_s(\tau_{EDL} + \tau_s)}{2\pi\nu \cdot (1 + (2\pi\nu \cdot \tau_s)^2)} \right] \quad (5)$$

and its complex capacitance $\hat{C}(\nu)$ by:

$$\hat{C}(\nu) = C_{EDL} \cdot \left[\frac{1 + (2\pi\nu)^2 \cdot \tau_s(\tau_{EDL} + \tau_s)}{1 + (2\pi\nu \cdot (\tau_{EDL} + \tau_s))^2} - i \cdot \frac{2\pi\nu \cdot \tau_{EDL}}{1 + (2\pi\nu \cdot (\tau_{EDL} + \tau_s))^2} \right] \quad (6)$$

with the relaxation times $\tau_{EDL} = R_s \cdot C_{EDL}$ and $\tau_s = R_s \cdot C_{bulk}$.

Subtraction of R_s results in the following expression for $\hat{C}_{sub}(\nu)$:

$$\hat{C}_{sub}(\nu) = C_{EDL} \cdot \left[\frac{1 + (2\pi\nu)^2 \cdot \tau_s(\tau_{EDL} + \tau_s)}{(1 + (2\pi\nu)^2 \cdot \tau_{EDL} \tau_s)^2 + (2\pi\nu \cdot \tau_s)^2} + i \cdot \frac{(2\pi\nu)^3 \cdot \tau_{EDL} \tau_s^2}{(1 + (2\pi\nu)^2 \cdot \tau_{EDL} \tau_s)^2 + (2\pi\nu \cdot \tau_s)^2} \right] \quad (7)$$

A comparison of Eqs. (6) and (7) reveals that $C''(\nu)$ and $C''_{sub}(\nu)$ have opposite sign in the entire frequency range, as illustrated in Fig. 3b. This can be easily rationalized, since in this idealized circuit, the real part of the impedance is given by Eq. (4) implying that $Z'(\nu) \leq R_s$ in the entire frequency range.

3. Summary

In this commentary, we have argued that the subtraction of the bulk IL resistance from complex impedance data is not a suitable method for deriving IL/metal interfacial capacitance spectra. At high frequencies, the action of the high-frequency capacitance C_s parallel to the bulk resistance R_s leads to $Z'(\nu)$ values which are smaller than R_s . Consequently, the application of Eq. (2) results in negative $-C''_{sub}(\nu)$ values and, moreover, to a distortion of the entire high-frequency double layer semicircle. Both the negative values and the distortion of the semicircle do not reflect properties of the IL/metal interface.

References

- [1] M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, Chem. Phys. Chem. 5 (2004) 1106.
- [2] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, Electrochim. Acta 51 (2006) 5567.
- [3] P. Hapiot, C. Lagrost, Chem. Rev. 108 (2008) 2238.
- [4] V. Lockett, M. Horne, R. Sedev, T. Rodopoulos, J. Ralston, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 12499.
- [5] Y.Z. Su, Y.C. Fu, Y.M. Wei, J.W. Yan, B.W. Mao, Chem. Phys. Chem. 11 (2010) 2764.
- [6] E. Barsoukov, J.R. Macdonald (Eds.), Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Hoboken, New Jersey, 2005, p. 8.
- [7] M. Drüschler, B. Huber, S. Passerini, B. Roling, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 3614.
- [8] M. Drüschler, B. Huber, B. Roling, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 6802.
- [9] R. Atkin, N. Borisenko, M. Drüschler, S.Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, B. Roling, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 6849.
- [10] M. Gnahm, T. Pajkossy, D.M. Kolb, Electrochim. Acta 55 (2010) 6212.
- [11] T. Pajkossy, D.M. Kolb, Electrochem. Commun. 13 (2011) 284.
- [12] G. Fafilek, Solid State Ionics 176 (2005) 2023.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6849–6857

www.rsc.org/pccp

PAPER

An *in situ* STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction

Rob Atkin,^{†a} Natalia Borisenko,^{†bc} Marcel Drüschler,^{†d} Sherif Zein El Abedin,^{†bce} Frank Endres,^{†*bc} Robert Hayes,^{†a} Benedikt Huber^{†d} and Bernhard Roling^{†d}

Received 10th December 2010, Accepted 17th February 2011

DOI: 10.1039/c0cp02846k

The structure and dynamics of the interfacial layers between the extremely pure air- and water-stable ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111) has been investigated using *in situ* scanning tunneling microscopy, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and atomic force microscopy measurements. The *in situ* scanning tunnelling microscopy measurements reveal that the Au(111) surface undergoes a reconstruction, and at -1.2 V *versus* Pt quasi-reference the famous $(22 \times \sqrt{3})$ herringbone superstructure is probed. Atomic force microscopy measurements show that multiple ion pair layers are present at the ionic liquid/Au interface which are dependent on the electrode potential. Upon applying cathodic electrode potentials, stronger ionic liquid near surface structure is detected: both the number of near surface layers and the force required to rupture these layers increases. The electrochemical impedance spectroscopy results reveal that three distinct processes take place at the interface. The fastest process is capacitive in its low-frequency limit and is identified with electrochemical double layer formation. The differential electrochemical double layer capacitance exhibits a local maximum at -0.2 V *versus* Pt quasi-reference, which is most likely caused by changes in the orientation of cations in the innermost layer. In the potential range between -0.84 V and -1.04 V, a second capacitive process is observed which is slower than electrochemical double layer formation. This process seems to be related to the herringbone reconstruction. In the frequency range below 1 Hz, the onset of an ultraslow faradaic process is found. This process becomes faster when the electrode potential is shifted to more negative potentials.

Introduction

In recent years, ionic liquids (ILs) have attracted considerable research interest in the fields of surface science and physical chemistry. Wide electrochemical and thermal windows, good ionic conductivities, acceptable viscosities, extremely low vapor pressures and the ability to solubilize many chemical

species make ILs interesting solvents for electrochemical applications. In Clausthal we found that even small variations in the cation/anion combination can drastically influence electrochemical processes. For example, by variation of just the cation either nanocrystalline or microcrystalline Al is electrodeposited.¹ Since the Al species present in the bulk of both ILs are virtually identical,² it seems likely that the near surface layers at the electrodes differ for both ILs:³ $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ deposits, for example, made potentiostatically from an equimolar solution (0.1 mol L^{-1}) of SiCl_4 and GeCl_4 in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, [EMIm]TFSA, have a lower Si content than those obtained from 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, [Py_{1,4}]TFSA, under the same conditions;⁴ the particle composition and size are influenced by the IL, and the overall deposition rate varies due to differences in the diffusion coefficients of SiCl_4 and GeCl_4 in each IL. Thus, the kinetics of metal and semiconductor deposition seem to depend on the structure and the dynamics of the interfacial layers between the IL and the metal surface.

^a Centre for Organic Electronics, Chemistry Building, The University of Newcastle, Callaghan, New South Wales, 2308, Australia.
E-mail: Rob.Atkin@newcastle.edu.au

^b Institute of Particle Technology, Clausthal University of Technology, Arnold-Sommerfeld-Strasse 6, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany.
E-mail: frank.endres@tu-clausthal.de

^c EFZN Goslar, Am Stollen 19, 38640 Goslar, Germany

^d Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, 35032, Marburg, Germany.
E-mail: roling@staff.uni-marburg.de

^e Electrochemistry and Corrosion Laboratory, National Research Centre, Dokki, Cairo, Egypt

[†] The authors are listed in alphabetic order and have all equally contributed to this paper.

The interface of a classical diluted electrolyte solution with a metal electrode is commonly described by mean-field models: the Helmholtz model, the Gouy–Chapman model and the Stern model. However, these models were developed for diluted electrolyte solutions and therefore are not applicable for the description of ILs due to the high number density of mobile ions. In mean-field models, the interactions of a solvated ion with a charged electrode and with other ions in the interfacial (innermost) layer are described by a mean electric potential. In contrast, an IL represents a dense system of cations and anions with no solvent, so the individual interactions between neighbouring ions should play an important role.^{5–7} Only the finite volume occupied by the ions, which sets the upper limit for the ion concentration at the electrode interface, can be taken into account at the mean-field level.^{8–10}

The solid/IL interface is more complex than that of molecular solvents, and can be divided into three distinct zones: the interfacial (innermost) layer, which refers to ions in direct contact with the solid surface and is the most spatially organized; the bulk phase, which refers to the bulk liquid region that may be structured or unstructured depending on the degree of ion amphiphilicity¹¹ and the transition zone, which refers to the region over which the more pronounced interfacial (innermost) layer structure decays to the bulk morphology. Atomic Force Microscopy (AFM) has been used to probe IL structure in the interfacial (innermost) layer and transition zone adjacent to a wide variety of substrates.^{12–16} It was found that the transition zone in both protic and aprotic ILs is characterized by 2–5 ion pair layers. The push-through forces for these layers increase closer to the surface suggesting that ordering is more pronounced close to the interface. X-Ray reflectivity studies have revealed similar findings for ILs with the tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate (FAP[−]) anion,¹⁷ which is employed for the present study. The surface interaction of [EMIm]TFSA and [Py_{1,4}]TFSA with Au(111) has also been investigated using AFM and *in situ* scanning tunnelling microscopy (STM) measurements.¹⁵ AFM showed that 3–5 ion pair layers were present for [EMIm]TFSA and [Py_{1,4}]TFSA, but [Py_{1,4}]TFSA was 4 times more strongly adsorbed on the Au(111) surface than [EMIm]TFSA at open circuit potential (ocp). *In situ* STM measurements revealed that the adsorption of the ILs leads to a restructuring of the Au surface and this adsorption seems to be dependent on the electrode potential. These results are in accordance with sum frequency generation (SFG) measurements,^{18–20} which concluded that a change in the electrode potential will result in a variation of ion orientation in the interfacial (innermost) layer.

In recent years the potential-dependent capacitance of the interfacial layers at metallic electrodes has been studied for a range of ILs.^{21–34} However, most capacitance measurements were carried out in a relatively narrow frequency range and a systematic analysis of the influence of impurities on the measured capacitance values was not performed. In some publications the IL quality is not reported, and the results are in part contradictory. In our opinion the conflicting data are likely a consequence of impurities for example halides and water. Hysteresis effects in the potential dependence of the electrochemical double layer (EDL) capacitance have been reported in ref. 26. Quite recently, the Marburg group has

shown that the potential-dependent EDL capacitance of [EMIm]TFSA and [Py_{1,4}]TFSA at a polycrystalline Pt electrode is characterized by hysteresis effects, which are most likely related to slow pseudocapacitive processes at frequencies below 10 Hz.²⁹ The combination of capacitance measurements with *in situ* STM and AFM methods can clarify the nature of these pseudocapacitive processes.

ILs can exhibit strong liquid- and potential-dependent layering on solid electrodes which might hinder atomic-resolution STM imaging of single crystalline electrodes. It has been reported that Au(100) can be probed quasi-atomically with AFM,³⁵ however, no information on the purity of the IL investigated is provided. Furthermore, ILs with the BF₄[−] anion (most likely with Cl[−] impurities) show a potential-dependent adsorption on the Au(100) surface and in a certain potential regime the adsorption of the anion layer can be probed quasi-atomically with *in situ* STM.³⁶

In the present paper, the structure and dynamics of the interfacial layers between the air- and water-stable IL 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([Py_{1,4}]FAP) and Au(111) has been investigated using STM, cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and AFM measurements. *In situ* STM measurements reveal that the Au(111) surface undergoes a reconstruction, and at −1.2 V (vs. Pt quasi-reference) the (22 × √3) “herringbone” superstructure is probed. AFM force–distance profiles show that the IL becomes more structured at higher cathodic potentials, with both the number of detectable layers and push-through forces increasing. The EIS measurements reveal a capacitive process at the IL/Au(111) interface which is considerably slower than EDL formation. This slow capacitive process can only be detected in a potential range from −0.84 V to −1.04 V and seems to be related to the herringbone reconstruction.

Experimental

[Py_{1,4}]FAP was purchased from MERCK in highest available quality. The liquid was custom-made and the purity protocol delivered by Merck showed that all detectable impurities were below 10 ppm. HF and oxide levels were below the detection limit of 10 ppm. It is important to mention that impurities in ILs, which are observed too often in commercial ILs (even in apparently ultrapure quality), can strongly alter the surface processes leading to misinterpretations.³⁷ If the liquid is synthesized for example by a metathesis reaction from a metal salt and an organic halide, organic impurities (decomposition products of anions and/or cations, side products) and Li⁺, Na⁺, K⁺ and halides can be found in the 1000 ppm range even in apparently ultrapure ILs. Furthermore, purification procedures may introduce SiO₂ or Al₂O₃ particles, which can accumulate at the interface and influence bulk or interfacial properties. Prior to use all ILs were analyzed using CV, XPS and *in situ* STM to ensure the purity. Furthermore, for fundamental studies custom-made ILs of the highest possible purity are required to avoid misinterpretation. Additionally, the IL was dried under vacuum (10^{−3} mbar) at 100 °C to H₂O contents well below 1 ppm and stored in a closed bottle in a desiccator (at Newcastle), in an Ar-filled glove box with H₂O and O₂ contents of below 2 ppm (OMNI-LAB from Vacuum-Atmospheres)

(in Clausthal) and in a N₂-filled glove box with H₂O and O₂ contents of below 1 ppm (LABstar from MBRAUN GmbH) (in Marburg). *In situ* STM, AFM and EIS measurements were carried out using samples of the same IL which were sent in sealed ampoules to the partners. The substrates for AFM and STM experiments and the working electrode (WE) were Au(111) (a 300 nm thick film on mica) purchased from Agilent. Directly before use, the substrates were carefully heated in a H₂-flame to minimize possible surface contaminations. CV measurements were carried out in the glove box using a Parstat 2263 potentiostat/galvanostat (Princeton Applied Research) controlled by a PowerCV software. The electrochemical cell was made of polytetrafluoroethylene (Teflon) and clamped over a Teflon-covered Viton O-ring onto the substrate, thus yielding a geometric surface area of the WE of 0.3 cm². Pt wires (Alfa Aesar, 99.99%) of 0.5 mm diameter were applied as quasi-reference (RE) and counter (CE) electrodes, respectively. From our experience, Pt has a sufficiently stable electrode potential under *in situ* STM conditions. Directly before use the Pt wires were cleaned for 15 min in an ultrasonic bath in acetone followed by heating in a H₂-flame to red glow for a few minutes to minimize surface contaminations.

For the EIS measurements, the Marburg group used a home-made cell with a sample volume of 150 μ L. During the measurements, the temperature was kept at 30 ± 0.1 °C by means of a Eurotherm 2416 temperature controller. A three-electrode configuration was used with a polycrystalline Pt wire acting as RE, a Pt crucible acting as CE (80% Pt, 20% Rh, purchased from Mettler Toledo GmbH), and a Au single crystal (Au(111), MaTeck GmbH) acting as WE. The Au single crystal exhibits a cylindrical shape with a diameter of 3 mm and a height of 5 mm. The Au(111) surface was orientated to values better than 1°. To allow for an easier connection to the cell, a Au wire was soldered to the rear part of the cylinder. Before any measurement, the single crystal was annealed in a propane-gas flame to light red heat for 30 s, and then was allowed to cool under Ar flow (see also ref. 38 and 39). It has been shown by means of STM that surfaces prepared in this way show broad atomically flat terraces which are well-ordered.⁴⁰ The contact between the Au(111) surface and the IL was established by the dipping technique:⁴¹ The polished and orientated surface of the single crystal was moved in the direction of the IL, until it was in contact with its surface. When the electrode surface was slowly moved backwards, a thin tube of the IL was formed, since the IL adhered to the electrode surface. By using this technique, a contact between the non-orientated and non-polished side walls of the single crystal and the IL could be avoided. The potential of a Pt RE is assumed to be determined by the formation of an oxide film on the Pt surface.⁴² In order to prepare an oxide layer in a reproducible fashion, the Pt wire was annealed in a propane-gas flame for a few minutes. In this way, the potential shift of the RE during measurements over extended time intervals could be limited to less than 100 mV, as compared to values of several 100 mV reported in the literature.⁴³ The electrochemical cell was connected to a Novocontrol modular measurement system consisting of an Alpha-AK high resolution impedance analyser and a POT/GAL 15V/10A electrochemical interface. Using a freshly annealed Au single crystal electrode, impedance measurements were carried out with different dc potentials applied to the WE superimposed by a rms ac voltage

of 10 mV. Impedance spectra were collected in a frequency range from 10 mHz to 1 MHz. Before the start of an impedance measurement, the system was allowed to equilibrate over a period of 10 min. The impedance spectra were fit using the WinFit software (Novocontrol Technologies).

AFM force measurements were acquired continuously using a Digital Instruments NanoScope IIIa Multimode AFM in contact mode in an incubator at 21 °C. The scan rate and scan size were kept between 0.1 and 0.5 Hz and 10 and 50 nm, respectively. One standard sharpened tip Si₃N₄ cantilever (Digital Instruments, CA) was used for all measurements. The spring constant was measured to be $0.07 \text{ N m}^{-1} \pm 0.005$ (thermal noise method).⁴⁴ The tip was carefully rinsed in Milli-Q H₂O and irradiated with ultraviolet light for 40 min prior to use. The IL was held in an AFM fluid cell, sealed using a silicone O-ring. Both of these were cleaned by sonication for 30 min, rinsed copiously in distilled ethanol and Milli-Q H₂O, and then dried using filtered N₂. A modified AFM cell setup was used to acquire force curves as a function of potential. The changes made were inspired by a design proposed by Wanless *et al.*⁴⁵ A thin cylindrical strip of Cu metal and 0.25 mm Pt wire were used as the CE and RE, respectively. The CE and RE were cleaned firstly in diluted HCl acid solution and then washed with distilled ethanol and Milli-Q H₂O and dried using filtered N₂. The CE was mounted with the O-ring in the groove of the fluid cell. This was to ensure that the effective area of the CE is relatively large and axially symmetric with respect to the WE and to establish an equipotential WE surface. The RE was located directly above the centre of the WE surface by securing the Pt wire through the outlet valve of the fluid cell. This configuration enabled the RE to be positioned as close as possible to the WE (minimizing ohmic losses) and thus enable the potential difference between the two electrodes to be readily controlled. The electrodes were connected to an EG & G Princeton Applied Research Model 362 Scanning Potentiostat.

The features of the AFM force curves at a given surface potential did not alter over a 48 h period. Typical start distances for force scans were 30–50 nm from the Au(111) surface. The maximum applied force in contact was between 30 and 500 nN. However, no evidence for structure was detected at forces greater than 30 nN in any system. Repeat experiments revealed that the number and period of the steps was constant. Every surface potential was studied over three or more separate experiments.

STM experiments were performed at 23 °C using in-house-built STM heads and scanners under inert gas conditions (H₂O and O₂ < 2 ppm) with a Molecular Imaging PicoScan 2500 STM controller in feedback mode. Assembling of the STM head and filling of the electrochemical cell were performed in an Ar-filled glove box solely reserved for assembling of STM heads. The STM head was placed inside an Ar-filled vacuum-tight stainless steel vessel, to ensure inert gas atmosphere during the STM experiments, transferred to the air-conditioned laboratory ($T = 23 \pm 1$ °C) and placed onto a vibration damped table from IDE (Germany). STM tips were made by electrochemical etching of Pt–Ir wires (90/10, 0.25 mm diameter) with a 4 mol L^{−1} NaCN solution and subsequently electrophoretically coated with an electropaint (BASF ZQ 84-3225 0201). During the STM experiments the potential of the WE was controlled by the PicoStat from Molecular Imaging/Agilent.

Results and discussion

Cyclic voltammetry

Fig. 1 represents a typical cyclic voltammogram of the custom-made [Py_{1,4}]FAP IL on Au(111) at 25 °C. Scans were initially swept cathodically from the open circuit potential (ocp) (−0.2 V) with a scan rate of 10 mV s^{−1}. This is the potential regime in which the EIS, STM and AFM measurements were performed, and we concentrate on the cathodic regime for this paper. [Py_{1,4}]FAP IL exhibits an electrochemical window of about 5.9 V (inset in Fig. 1) limited by Au oxidation and the irreversible reduction of the organic cation. The broad oxidation process from 0 V to +1.5 V (inset) is correlated with the oxidation of the reduction product of the cation as this process does not appear if the scan is reversed at −3.0 V. While this cyclic voltammogram looks more or less perfect, zooming in the potential range between −3.0 V and +1.0 V at least 4 cathodic processes (C₁–C₄) can be identified (Fig. 1). The C₁–C₃ cathodic waves are likely correlated with different surface processes that occur upon IL adsorption. *In situ* STM reveals the formation of the herringbone superstructure in the regime of C₁ and C₂. In the regime of C₃ the herringbone structure disappears. The AFM results described below indicate that strong cation adsorption occurs. The broad process C₄, which occurs prior to the decomposition of [Py_{1,4}]⁺, is possibly correlated with the partial reduction of the organic cation. The oxidation peaks A₂ and A₃ are directly correlated with the cathodic processes C₂ and C₃ as these anodic waves appear once the scanning reaches potentials that are required for C₂ and C₃.

Electrochemical impedance spectroscopy

In the present study, the EIS measurements were carried out at selected WE dc potentials ranging from +0.2 V to −2.0 V vs. Pt RE. The dc potentials were superimposed by a rms ac voltage of 10 mV with varying frequency in the range from 10 mHz to 1 MHz. For any frequency, the amplitude of the voltage U₀, the amplitude of the current I₀(ν) and the phase

shift between voltage and current, φ(ν), were used to calculate the complex impedance,

$$\hat{Z}(\nu) = \frac{U_0}{I_0(\nu)} \cdot \exp(-j\phi(\nu)).$$

Often, frequency-dependent complex impedance data $\hat{Z}(\nu)$ are plotted in a Nyquist representation, *i.e.*, the imaginary part $Z''(\nu)$ is plotted *versus* the real part $Z'(\nu)$.^{46,47} Fig. 2 shows an exemplary Nyquist plot for the system [Py_{1,4}]FAP/Au(111) at a WE potential of −0.2 V. In this representation, ideal capacitive behavior

$$\hat{Z}(\nu) = \frac{1}{j2\pi\nu \cdot C}$$

would manifest in a line parallel to the $Z''(\nu)$ axis. While the data in Fig. 2 clearly reveal deviations from an ideal capacitive behavior, the Nyquist representation is not well-suited for resolving different capacitive processes. Better suited is a plot of the data in the complex capacitance plane as shown for different dc potentials in Fig. 3a and b. The complex capacitance $\hat{C}(\nu)$ is calculated from the complex impedance $\hat{Z}(\nu)$ via $\hat{C}(\nu) = 1/(j2\pi\nu \cdot \hat{Z}(\nu))$.⁴⁶ The real part $C'(\nu)$ represents the stored electrical energy, while the imaginary part $C''(\nu)$ represents the dissipated energy. At all dc potentials, a slightly suppressed high-frequency semicircle due to EDL formation is detected. This semicircle starts at the bulk capacitance C_{bulk} and would intersect with the $C'(\nu)$ axis at the double layer capacitance C_{EDL} , if there were no additional capacitive processes at the interface. However, the data in Fig. 3a and b clearly reveal the existence of such additional processes. At potentials more positive than −0.5 V, the onset of an ultraslow process is detected, see Fig. 3a. When the potential becomes more negative than −0.5 V, this process becomes faster and shows almost faradaic behavior (phase angle almost 0°) in the limit of low frequencies, see Fig. 3b. The nature of this process is unclear at present.

The most remarkable EIS result is the existence of a second capacitive process in a potential range from −0.84 V to −1.04 V, showing up as a second semicircle in the capacitance plane, see Fig. 3b. This process is considerably slower than EDL

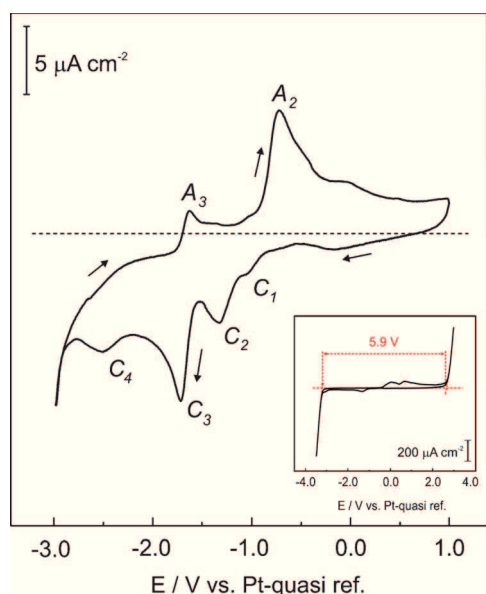


Fig. 1 Cyclic voltammogram of [Py_{1,4}]FAP on Au(111) at 25 °C at a scan rate of 10 mV s^{−1}.

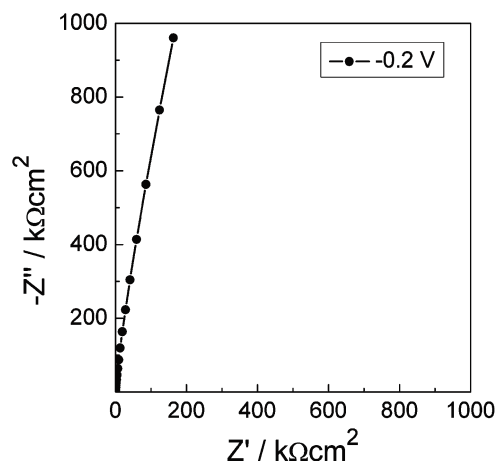


Fig. 2 Nyquist plot for the [Py_{1,4}]FAP/Au(111) interface at a dc-potential of −0.2 V and at 30 °C.

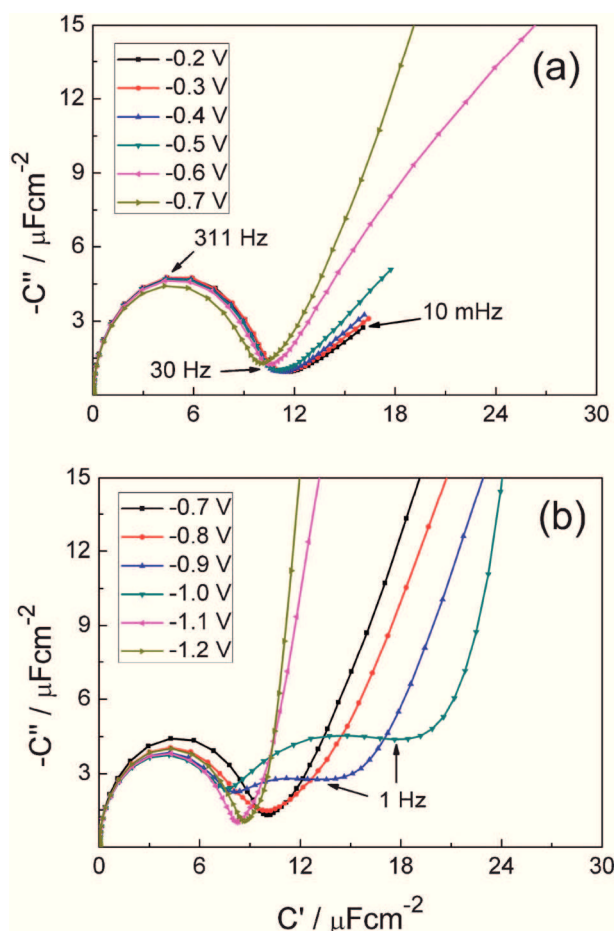


Fig. 3 Plot of the complex capacitance plane for the [Py_{1,4}]FAP/Au(111) interface at different dc potentials and at 30 °C. The semicircle at frequencies above 30 Hz is attributed to EDL formation.

formation, but its capacitance relaxation strength is similar to the EDL capacitance. The STM results indicate that in this potential range, the major part of the herringbone reconstruction takes place. At -1.2 V, the reconstruction seems to be completed. Therefore, we suggest that the slow capacitive process reflects charge flow to the Au(111) caused by the reconstruction process.

For a quantitative analysis, complex impedance data are often fitted to equivalent circuits. In the present study, we use a different approach. Since we are mainly interested in the capacitance relaxation strengths of different processes at the [Py_{1,4}]FAP/Au(111) interface, we use an empirical Cole–Cole type expression⁴⁸ to fit the slightly suppressed semicircles in the complex capacitance plane (Fig. 3):

$$(\hat{C}(\nu) - C_\infty) = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta C_i}{1 + (j2\pi\nu\tau_i)^{\alpha_i}} \quad (1)$$

Here, C_∞ is the bulk capacitance of the IL, while ΔC_i and τ_i denote the capacitance relaxation strength and the relaxation time of process i , respectively. This kind of approach is well known from the analysis of dielectric relaxation processes in supercooled liquids and polymers.⁴⁸ As an example, Fig. 4 shows the complex capacitance plane at a potential of -0.96 V together with a fit to eqn (1). The capacitance relaxation

strength of the fastest process $n = 1$, ΔC_1 , is identified with the EDL capacitance C_{EDL} . Note that the capacitance relaxation strength ΔC_1 should not be confused with the C_1 peak in the CV. In Fig. 5, C_{EDL} is plotted *versus* the electrode potential. A broad peak in C_{EDL} is detected around -0.4 to -0.2 V. This feature may be caused by changes in the orientation of cations in the innermost layer, as suggested by the AFM results discussed later. At -1.0 V, there is a local minimum of the capacitance followed by a slight increase towards more negative potentials. Thus, even up to highly negative electrode potentials of -2.0 V, positive counter charge can be accumulated closely to the Au(111) surface. We do not find evidence for lattice saturation effects at highly negative potentials as predicted by Kornyshev's theory.¹⁰

As already mentioned, the slow capacitive process is only detectable in a potential window from -0.84 V to -1.04 V. As seen from Fig. 6, the capacitance relaxation strength of this process increases when shifting the electrode potential to more negative values.

AFM measurements

The atomically smooth Au(111) surfaces employed here are ideal substrates for this type of AFM investigation, as low roughness enhances the near surface structure.^{12,16} This means that the changes in force profiles that occur with potential may be directly correlated with variation in IL near the surface structure.

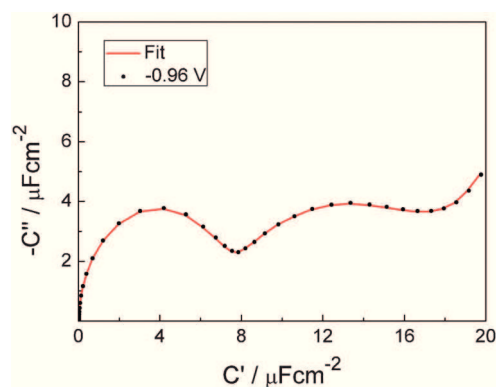


Fig. 4 Complex capacitance data for the [Py_{1,4}]FAP/Au(111) interface at -0.96 V and 30 °C (black points) and fit to eqn. (1) with $n = 3$ (red line)

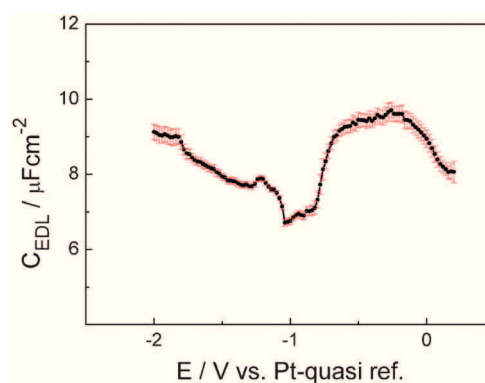


Fig. 5 EDL capacitance C_{EDL} *versus* electrode potential for the [Py_{1,4}]FAP/Au(111) interface at 30 °C.

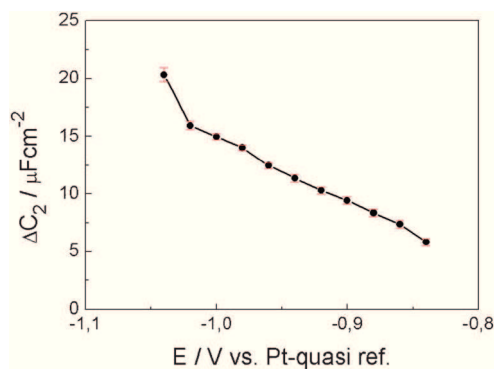


Fig. 6 Capacitance relaxation strength of the slow capacitive process at the $[\text{Py}_{1.4}]\text{FAP}/\text{Au}(111)$ interface *versus* electrode potential.

Fig. 7a shows force-separation profiles for an AFM tip approaching the Au(111) surface at ocp in $[\text{Py}_{1.4}]\text{FAP}$. The form of the data resembles previous AFM measurements at the ocp with similar ILs on Au(111) and can be explained as follows. Beyond ~ 6 nm, zero force is recorded as the tip experiences negligible resistance moving through the IL towards the Au(111). This is significant, as it shows that the AFM is insensitive to any structure that might exist in the bulk liquid. At ~ 4.0 nm the tip encounters the first outermost detectable layer and pushes against it. The force increases up to 1.1 nN then the tip ruptures the layer and 'jumps' 0.9 nm before encountering another layer 3.1 nm from the interface, and the process is repeated. Four 0.9 nm sized steps in the data are detected, in excellent agreement with the diameter of the $[\text{Py}_{1.4}]\text{FAP}$ ion pair (of 0.89 nm) determined from the measured bulk density. The absence of data points between 4 and 5 nm in the profile suggest a fifth, weak layer may be present. The magnitude of the push-through force for each layer increases as the tip moves closer to the surface. This indicates that IL structure is more pronounced closer to the Au(111) surface.

The width of the step closest to the surface is 0.35 nm, which is 60% smaller than subsequent steps, which were 0.9 nm in accordance with the calculated ion pair dimension. While AFM cannot determine the composition of the innermost layer unambiguously, the dramatic reduction in step width must mean that either the relative number of cations and anions, and/or their average orientations, is substantially different in the innermost layer. SPARTAN calculations suggest that the length of the cation is (0.37 ± 0.2) nm along shorter axis while the FAP anion is (0.57 ± 0.2) nm, consistent with the values reported by Mezger *et al.*¹⁷ Based on these values it seems likely that the innermost layer is at least somewhat enriched in the cation; SFG experiments have shown that cations adsorbed to electrode surfaces have their alkyl chains tilted relative to surface normal,^{19,20} which will further reduce the interfacial layer thickness. Even at low positive or neutral metal polarizations, the innermost layer has been shown to be composed of cations specifically adsorbed *via* their neutral alkyl chains.^{36–38} As the innermost layer width is less than anion dimension by $\sim 35\%$, the anion must either be excluded from the layer entirely (which seems unlikely on electrostatic grounds), present in a concentration sufficiently low such that it does not effect the measured AFM step size within resolution, or present at high concentrations but incorporated into the adsorbed cation palisade layer

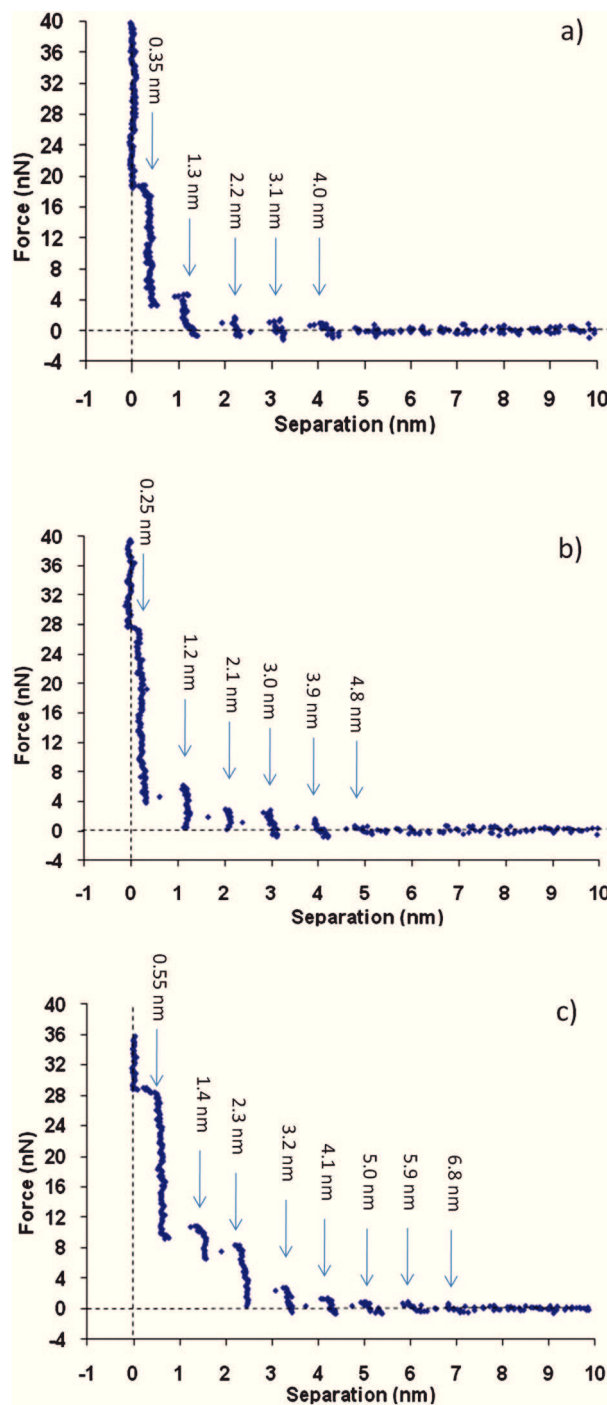


Fig. 7 Typical force *versus* distance profiles for an AFM tip approaching from a Au(111) surface in $[\text{Py}_{1.4}]\text{FAP}$ at (a) ocp (b) -1.0 V (vs. Pt) (c) -2.0 V (vs. Pt).

in an orientation that is relatively compressed. It is our opinion that the true situation is some combination of the latter two possibilities.

In isolation, AFM force measurements are unable to elucidate ion orientation within this layered morphology. Whilst the bulk structure has not been reported for this IL, similar aprotic ILs⁴⁹ possess bulk structure due to segregation of charged and uncharged molecular groups. This results in the formation of well-defined polar and apolar domains. At the Au(111) surface, this

arrangement of polar and apolar layers will be retained, as the interionic forces that lead to bulk structure are also expressed at interfaces.¹⁶ In fact, the interaction between ILs and solid surfaces has an organizing effect, such that the structure close to the interface is more pronounced than the bulk morphology. At ocp, the negative surface charge will produce an interfacial (innermost) layer enriched in the cation. The order associated with this innermost layer decays to the bulk morphology over ~ 5 nm.

When a potential bias of -1.0 V or -2.0 V is applied to the Au(111) surface (Fig. 7b and c respectively), three key changes are detected in the force profile. Firstly, individual ion pair steps appear sharper and better defined, and extend out over much larger distances from the interface. For example, the data for -2.0 V show eight well-defined ion pair layers (with the last layer at ~ 8 nm) compared to four layers at ocp (-0.16 V vs. Pt). Similarly, there are five ion pair layers shown in Fig. 7b. It should be noted that the force profile for -1.0 V sometimes showed up to seven ion pair layers, but this was not observed consistently enough to be commented upon in detail.

The second important difference at cathodic surface potentials is that, in every instance, the corresponding push-through forces for steps are higher at -1.0 V than for ocp (and likewise higher at -2.0 V than for -1.0 V). In the context of STM findings described below, the increased rupture force of the innermost cation layer from 18 nN to 28 nN for ocp and -1.0 V, respectively, is important as it shows the IL–surface interaction becomes stronger at more cathodic surface potentials. At -2.0 V, the interfacial (innermost) cation layer is so tightly bound that the AFM tip cannot push through it and move into contact with the surface. Note that as the absolute tip–sample separation distance is not known in an AFM experiment it is possible that more than one tightly bound (undetectable) cation layer is present. The first ion layer detected at 0.54 nm in Fig. 7c therefore equates to an FAP[−] anion monolayer, with the ‘zero’ separation corresponding to at least one strongly bound cation monolayer.

Finally, the measured width of the cation monolayer decreases from 0.35 nm at ocp to 0.25 nm at -1.0 V. This indicates that the innermost measurable cation layer adopts a flatter, more compact orientation in response to the higher surface charge, consistent with SFG measurements at the Pt/IL interface.²⁰ As the AFM tip is not able to probe the adsorbed cation layer at -2.0 V, it is not possible to comment on the precise orientation although a similarly flat arrangement is expected.

All three changes suggest the near surface IL arrangement becomes enhanced when a more negative charge is applied to the Au(111) surface. This indicates that the electric field is inducing structure in the IL close to the interface. In a subsequent paper⁵⁰ the effect of a positive surface potential on the IL structure will be also described.

STM measurements

In situ STM measurements were used to evaluate the influence of the IL species on electrode/IL interface. All images were obtained by scanning from the bottom to the top of the image with a slow scan rate of 2 Hz and an image resolution of 512 pixels per line. The approach was done at the ocp (-0.2 V), and then the WE potential was slowly changed during scanning towards more negative electrode potentials. Fig. 8 shows *in situ* STM images of the Au(111) surface under [Py_{1,4}]FAP at different electrode potentials. At the ocp the Au(111) surface is characterized by large flat terraces separated by steps of about 250 pm in height (cf. Fig. 8a). Between -0.5 V and -0.7 V surface reconstruction is first noted (Fig. 8b) and when the potential is decreased to -1.2 V the Au surface is completely reconstructed, with terraces exhibiting a long-range (“herringbone”) superstructure pattern (Fig. 8c). Gold is a face-centered-cubic (fcc) metal that undergoes a reconstruction of the (111) surface; many papers have examined the complex reconstruction of Au(111) in vacuum using STM.^{40,51–54} The $(22 \times \sqrt{3})$ reconstruction of the Au(111) surface (unit cell consisting of 23 atoms and known as the Herringbone structure) is easy to recognize with the STM by the presence of stacking fault lines on the surface. The surface layer reduces its energy by formation of stacking structures on the surface, in which the atoms occupy fcc and hexagonal closed-packed (hcp) sites. Since the fcc structure is energetically more favorable than the hcp structure, the width of the hcp stacking is smaller.⁵⁵ Similar reconstructions have been noted for Au electrodes in aqueous solutions,^{56–60} where the electrode potential applied to the surface may lead to surface reconstruction. Furthermore, the specific adsorption of anions may lift the reconstruction.⁵⁹ Fig. 9 shows the $(22 \times \sqrt{3})$ reconstruction of the Au(111) surface in [Py_{1,4}]FAP at -1.2 V. The local structures such as U-connections (neighboring herringbone ridges) and the elbows (a corner made by rotating the herringbone ridge) are clearly identified (Fig. 9a). Such structures are generally observed on

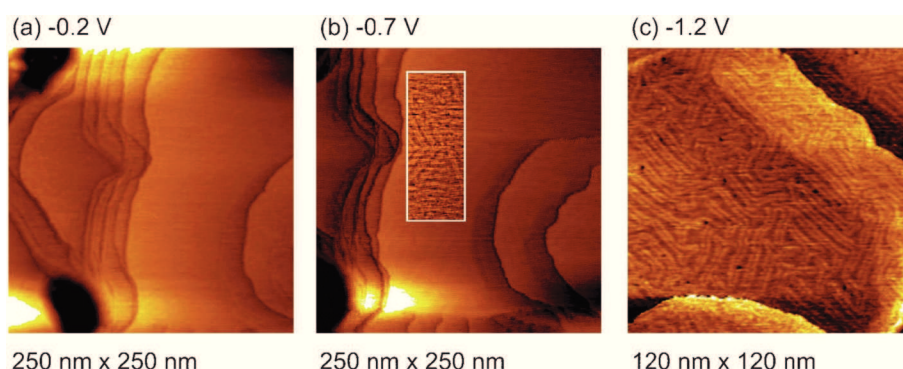


Fig. 8 *In situ* STM images of the Au(111) surface in [Py_{1,4}]FAP at different electrode potentials. In Fig. 8b we have made the evolving structure better visible by a local increasing of contrast.

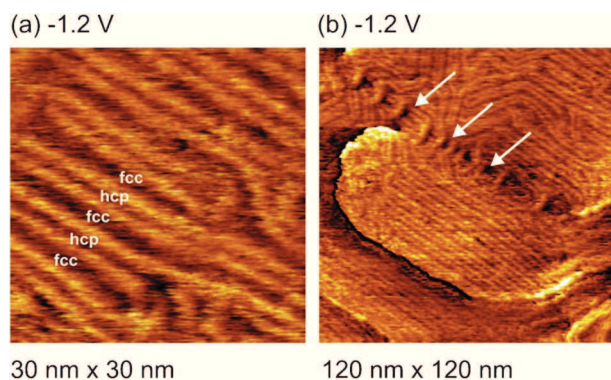


Fig. 9 *In situ* STM images of herringbone structures of the Au(111) surface in [Py_{1,4}]FAP at -1.2 V.

Au(111),^{40,52–54} but they have not yet been reported for ionic liquids. With the calibrated STM scanner the distance between the herringbone rims is about 6.0 ± 0.5 nm. This value is a bit lower than the 6.3 nm expected for the $(22 \times \sqrt{3})$ reconstruction. We assume that the adsorbed cation layer (obtained with AFM) might influence the herringbone structure resulting in a slightly different periodicity. Furthermore, the likely multiple contact between the STM tip and the adsorbed cation layer makes an exact evaluation difficult. In Fig. 9b a sequence of loop-shaped structures (marked by arrows) are probed. Such structures seem to be similar to the screw dislocations obtained on the reconstructed Au(111) surface in vacuum.⁵³ The authors assumed that at this site the STM tip probes the connection of one of the herringbone ridges with another ridge. Interestingly, by further reducing of the electrode potential, the Au(111) surface changes again and at -2.0 V we get the typical flat terraces of Au(111), Fig. 10.

The differences in surface morphology as a function of the potential are attributed to the specific interaction of the IL species with the Au surface. In 2006 it was reported by the Clausthal group that Au(111) in ultra pure [Py_{1,4}]TFSA IL exhibits a herringbone-like reconstruction upon application of a negative electrode potential (-1.6 V).⁶¹ In contrast, when ILs with an imidazolium cation ([EMIm]TFSA) are employed, the Au(111) surface does not show the herringbone structures under the same experimental conditions. With [EMIm]FAP we have also not yet seen the herringbone structure.

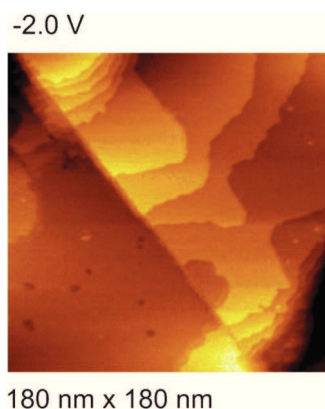


Fig. 10 *In situ* STM image of the Au(111) surface in [Py_{1,4}]FAP at -2.0 V.

The AFM measurements of the Au(111)/[Py_{1,4}]FAP interface reveal that up to 4 layers can be detected at ocp conditions. The typical size of the innermost layer is about 0.35 nm. By decreasing the electrode potential the number of the layers increases and at -2.0 V at least 8 layers can be clearly identified. However, the typical size of the innermost layer decreases by reducing the electrode potential and it is about 0.25 nm at -1.0 V. The cation is expected to be electrostatically adsorbed at negative surface potentials and as the FAP[−] anion is large and bulky with a high degree of charge delocalization a weaker surface adsorption for the anion results. These results suggest that the interfacial (innermost) layer also has a templating effect on subsequent layering. Furthermore, preliminary distance tunneling spectroscopy (DTS) measurements show that the work function is dependent on the electrode potential. The tunneling barrier is lowest at the potential regime where the herringbone structure is observed and rises towards more positive and more negative potentials. Since the electrode potential of the tip was constant for all measurements, tunneling spectroscopy probes changes at the Au(111)/[Py_{1,4}]FAP interface. A detailed tunneling spectroscopy study is under progress and will be reported in a future paper. In light of these results, it appears that varying the electrode potential causes not only a reorientation and rearrangements of the IL ions at the interface. It also influences the structure of the interfacial (innermost) layer and causes a reconstruction of the Au surface. Together with the AFM results, we assume that the electrons tunnel between tip and surface through the IL layer closest to the surface. This interpretation is supported by the slightly noisy STM images of the herringbone superstructure. Our results also show that the understanding of the complex interface IL(s)/electrode(s) ideally requires complementary techniques and ILs of the highest possible quality.

Conclusions

In this paper we have presented a combined fundamental *in situ* STM, AFM and EIS study on the structure and dynamics of the interfacial layers between extremely pure [Py_{1,4}]FAP IL and Au(111). *In situ* STM experiments show for the first time that in the cathodic regime the Au(111) surface undergoes a $(22 \times \sqrt{3})$ surface reconstruction in [Py_{1,4}]FAP IL, leading to the “famous” herringbone superstructure. The AFM measurements show that upon applying cathodic electrode potentials the IL becomes more structured in response to the electric field with both number of detectable layers and push-through forces increasing compared to ocp. Tunneling spectroscopy reveals a decrease of the tunneling barrier.

The EIS measurements reveal the existence of three distinct processes at the IL/Au(111) interface taking place on different time scales. The fastest process is characterized by its capacitive low-frequency limiting behavior and is identified with EDL formation. The slowest process detected below 1 Hz exhibits a faradaic behavior in the low-frequency limit (phase angle close to 0°). This process is particularly slow at potentials close around 0 V *versus* Pt RE and becomes faster when the potential is scanned into the cathodic regime. In a narrow potential range between -0.84 V and -1.04 V, a second capacitive

process is detected, which is slower than EDL formation, but faster than the faradaic process. The STM results indicate that the major part of the herringbone reconstruction takes place in this potential range. Therefore, we suggest that the second capacitive process reflects the slow charge flow to the electrode caused by the reconstruction process.

We can conclude that the interface IL/electrode is highly complex. Apart from the dependence of the electrode potential it is likely that these layers are also influenced by added solutes and consequently electrochemical processes in ILs are influenced by several parameters.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the Priority Program SPP 1191-Ionic Liquids, by the Fonds der Chemischen Industrie (PhD stipend for M. D.), and by an Australian Research Council Discovery Project (DP0986194). The Clausthal group thanks Professor Dieter Kolb (Ulm, Germany) for encouraging us to have a closer look on the herringbone superstructure. The Newcastle group thanks Assoc. Professor Scott Donne for loan of the potentiostat. R.H. thanks the University of Newcastle for a PhD stipend.

References

- 1 S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter and F. Endres, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 1535.
- 2 P. Eiden, Q. Liu, S. Zein El Abedin, F. Endres and I. Krossing, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 3426.
- 3 E. M. Moustafa, S. Zein El Abedin, A. Shkurankov, E. Zschippang, A. Bund, A. Y. Saad and F. Endres, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4693.
- 4 F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund and S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1724.
- 5 M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 11868.
- 6 M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6835.
- 7 S. A. Kislenco, I. S. Samoylov and R. H. Amirov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 5584.
- 8 M. Eigen and E. Wicke, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 702.
- 9 M. S. Kilic, M. Z. Bazant and A. Ajdari, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2007, **75**, 021502.
- 10 A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 5545.
- 11 R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr and R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 3237.
- 12 R. Atkin and G. G. Warr, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 5162.
- 13 D. Wakeham, R. Hayes, G. G. Warr and R. Atkin, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 5961.
- 14 R. Hayes, S. Zein El Abedin and R. Atkin, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 7049.
- 15 R. Atkin, S. Zein El Abedin, L. H. S. Gasparotto, R. Hayes, N. Borisenko and F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 13266.
- 16 R. Hayes, G. G. Warr and R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1709.
- 17 M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schröder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann and H. Dosch, *Science*, 2008, **322**, 424.
- 18 Y. Jeon, J. Sung, W. Bu, D. Vaknin, Y. Ouchi and D. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19649.
- 19 C. S. Santos and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 923.
- 20 S. Baldelli, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 421.
- 21 M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 18326.
- 22 M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima and T. Ohsaka, *Electrochem. Commun.*, 2007, **9**, 2370.
- 23 M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 2601.
- 24 M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 16600.
- 25 M. M. Islam, M. T. Alam and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 16568.
- 26 V. Lockett, R. Sedev, J. Ralston, M. Horne and T. Rodopoulos, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 7486.
- 27 F. Silva, C. Gomes, M. Figueiredo, R. Costa, A. Martins and C. M. Pereira, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **622**, 153.
- 28 M. Gnahn, T. Pajkossy and D. M. Kolb, *Electrochim. Acta*, 2009, **55**, 6212.
- 29 M. Drüscher, B. Huber, S. Passerini and B. Roling, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 3614.
- 30 L. Siinor, K. Lust and E. Lust, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 1058.
- 31 L. Siinor, K. Lust and E. Lust, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, F83.
- 32 J. P. Zheng, P. C. Goonetilleke, C. M. Pettit and D. Roy, *Talanta*, 2010, **81**, 1045.
- 33 R. T. Gore, T. Bond, W. Zhang, R. W. J. Scott and I. Burgess, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 1340.
- 34 V. Lockett, M. Horne, R. Sedev, T. Rodopoulos and J. Ralston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 12499.
- 35 N. Hirai, T. Yokogawa and T. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, 2295.
- 36 Y. Z. Su, Y. C. Fu, J. W. Yan, Z. B. Chen and B. W. Mao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 5148.
- 37 F. Endres, S. Zein El Abedin and N. Borisenko, *Z. Phys. Chem.*, 2006, **220**, 1377.
- 38 N. Batina, A. S. Dakkouri and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **370**, 87.
- 39 M. H. Hölzle, Th. Wandlowski and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **394**, 271.
- 40 J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl and R. J. Behm, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1990, **42**, 9307.
- 41 D. Dickertmann, F. D. Koppitz and J. W. Schultze, *Electrochim. Acta*, 1976, **21**, 967.
- 42 F. C. Anson and J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 4901.
- 43 G. A. Snook, A. S. Best, A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, 1405.
- 44 J. L. Hutter and J. Bechhoefer, *Rev. Sci. Instrum.*, 1993, **64**, 1868.
- 45 E. J. Wanless, T. J. Senden, A. M. Hyde, T. J. Sawkins and G. A. Heath, *Rev. Sci. Instrum.*, 1994, **65**, 1019.
- 46 *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*, ed. E. Barsoukov and J. R. Macdonald, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2nd edn, 2005.
- 47 M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- 48 *Broadband Dielectric Spectroscopy*, ed. F. Kremer and A. Schönhal, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2003.
- 49 A. Triolo, O. Russina, H. J. Bleif and E. DiCola, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4641.
- 50 R. Hayes, N. Borisenko, S. Z. El Abedin, F. Endres and R. Atkin, *J. Phys. Chem. C*.
- 51 Ch. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson and P. H. Lippel, *Phys. Rev. B*, 1989, **39**, 7988.
- 52 V. Repain, J. M. Berroir, S. Rousset and J. Lecoer, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **162**, 30.
- 53 H. Oka and K. Sueoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**, 5430.
- 54 Y. Hasegawa and Ph. Avouris, *Science*, 1992, **258**, 1763.
- 55 S. Narasimhan and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **62**, 1564.
- 56 D. M. Kolb, *Prog. Surf. Sci.*, 1996, **51**, 109.
- 57 J. Schneider and D. M. Kolb, *Surf. Sci.*, 1988, **193**, 579.
- 58 N. J. Tao and S. M. Lindsay, *Surf. Sci.*, 1992, **274**, L546.
- 59 D. M. Kolb, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1162.
- 60 D. M. Kolb and J. Schneider, *Electrochim. Acta*, 1986, **31**, 929.
- 61 N. Borisenko, S. Zein El Abedin and F. Endres, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6250.
- 62 M. V. Fedorov, N. Georgi and A. A. Kornyshev, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 296.
- 63 J. Vatamanu, O. Borodin and G. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14825.

Slow and fast capacitive process taking place at the ionic liquid/electrode interface

Bernhard Roling,^{*} Marcel Drüschler and Benedikt Huber

Received 3rd May 2011, Accepted 19th May 2011

DOI: 10.1039/c1fd00088h

Electrochemical impedance spectroscopy was used to characterise the interface between the ultrapure room temperature ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and a Au(111) working electrode at electrode potentials more positive than the open circuit potential (−0.14 V vs. Pt pseudo-reference). Plots of the potential-dependent data in the complex capacitance plane reveal the existence of a fast and a slow capacitive process. In order to derive the contribution of both processes to the overall capacitance, the complex capacitance data were fitted using an empirical Cole-Cole equation. The differential capacitance of the fast process is almost constant between −0.14 V and +0.2 V (vs. Pt pseudo-reference) and decreases at more positive potentials, while the differential capacitance of the slower process exhibits a maximum at +0.2 V. This maximum leads to a maximum in the overall differential capacitance. We attribute the slow process to charge redistributions in the innermost ion layer, which require an activation energy in excess of that for ion transport in the room temperature ionic liquid. The differential capacitance maximum of the slow process at +0.2 V is most likely caused by reorientations of the 1-butyl-1-methylpyrrolidinium cations in the innermost layer with the positively charged ring moving away from the Au(111) surface and leaving behind voids which are then occupied by anions. In a recent Monte Carlo simulation by Federov, Georgi and Kornyshev (*Electrochem. Commun.* 2010, **12**, 296), such a process was identified as the origin of a differential capacitance maximum in the anodic regime. Our results suggest that the *time scales* of capacitive processes at the ionic liquid/metal interface are an important piece of information and should be considered in more detail in future experimental and theoretical studies.

Introduction

The investigation of the interfacial properties of room temperature ionic liquids (RTILs) in contact with different electrode materials has become a challenging task in recent years, since RTILs are attractive candidates as liquid electrolytes in a broad range of electrochemical applications. For instance, they can be used in electrochemical supercapacitors,¹ field-effect double-layer transistors² and dye sensitised solar cells.³ Due to the broad electrochemical window of RTILs,⁴ their usage in supercapacitors offers new perspectives for improved energy storage. However, the limited understanding of the structure and dynamics of the RTIL/electrode interface retards further developments in the field of RTIL-based supercapacitors.

A fundamental property of the interface related to the charge distribution is the differential interfacial capacitance:

Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, 35032 Marburg, Germany. E-mail: roling@staff.uni-marburg.de

$$C_{\text{Int}} = \left. \frac{\partial q}{\partial(\Delta\varphi)} \right|_{\mu, T, p} \quad \text{View Article Online (1)}$$

Here, q denotes the electrode charge, while $\Delta\varphi$ is the electrode potential, *i.e.* the electric potential difference between electrode and bulk of the RTIL. When measuring C_{Int} , the chemical potential of the bulk RTIL μ , the temperature T , and the pressure p are kept constant. In the classical Gouy-Chapman model for double layers in diluted electrolytes, ions are treated as point charges, and the interactions between individual ions as well as the interactions between ions and metal atoms are treated at the mean-field level. Due to the neglect of the finite ion volume, there is an enormous accumulation of counter ions at high electrode potentials resulting in an exponential increase of C_{Int} with increasing potential. In 2007, Kornyshev proposed a mean-field lattice gas model as a simple method for taking into account the finite ion volume in dense ionic systems.⁵ The outcome of this model for the potential-dependent differential capacitance is clearly distinct from the classical models for diluted electrolytes. A global maximum of C_{Int} at the potential of zero charge (bell-shaped curve) or two distinct maxima very close to the potential of zero charge (camel-shaped curve) are obtained depending on the ion density. The shape of the $C_{\text{Int}}(\Delta\varphi)$ curves is governed by the entropy penalty for the crowding of counter ions close to the charged electrode surface. At very high electrode potentials, the mean-field lattice gas model predicts a capacitance decay with $C_{\text{Int}} \sim \Delta\varphi^{-1/2}$, which reflects the growth of the thickness of the counter ion layers with increasing electrode potential (lattice saturation).

Of course, Kornyshev's lattice gas model can only be considered a first step for understanding the interface between electrodes and dense ionic systems, since several types of important interactions are treated at the mean-field level or are even completely ignored. For instance, individual ion-electrode and ion-ion interactions can lead to overscreening, *i.e.* the innermost ion layer at the charged electrode surface contains more counter-charges than required for screening the electrode charge. Consequently, the next layer contains an excess of co-charges, followed by another layer with an excess of counter-charges. The resulting charge oscillations decay with increasing distance from the electrode surface. The existence of distinct ion layers in RTIL close to charged surfaces was confirmed experimentally by means of X-ray reflectivity studies⁶ and atomic force microscopy (AFM).⁷ Charge density oscillations were also found in molecular dynamics (MD) simulations of the interface between charged surfaces and RTILs.^{8–20} However in a recently published phenomenological theory,²¹ Bazant *et al.* predicted that overscreening is only relevant within a narrow potential range close to the potential of zero charge (pzc), while it is suppressed in favor of lattice saturation at relatively high electrode potentials (about 2.5 V). Therefore, overscreening has only little influence on the general characteristics of potential-dependent differential capacitance curves. These theoretical predictions were critically discussed in a recent publication by Vatamanu *et al.*²⁰ In MD simulations of a RTIL/graphite interface, they found that the $C_{\text{Int}}(\Delta\varphi)$ curves are mainly determined by the charge distribution in the first two ion layers adjacent to the charged electrode. Furthermore, the transition from overscreening to lattice saturation extends over a much broader potential range (about 15 V) than in the theory proposed by Bazant *et al.* (2.5 V).²¹ This raises the question as to whether or not lattice saturation effects are relevant within the electrochemical stability window of RTIL.

If potential-dependent differential capacitance curves are mainly determined by charge distribution in the first two or three layers adjacent to the electrode, they should be very sensitive to conformational changes of the molecular cations and anions within these layers. A strong dependence of the ion conformations on the electrode potential was shown by means of surface-enhanced Raman (SERS)

scattering,^{22,23} sum frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy,^{24–28} AFM,^{29,30} and MD simulation.^{11,13,17–20} An interesting observation was made by Fedorov *et al.* in a recent MC simulation.¹³ Long alkyl chains of the RTIL cation can act as ‘latent voids’, which allow for anions to enter the innermost layer when the alkyl chains change from an orientation parallel to the surface to a tilted or perpendicular orientation moving the positively charged head group away from the positively charged electrode surface.^{13,18,20} This process may lead to a maximum of the differential capacitance in the anodic regime, *i.e.* at potentials more positive than the pzc.

It is important to note that in most theoretical studies and simulations, the time scale of the interfacial processes was not explicitly considered. On the other hand, a recent impedance spectroscopic study of the interface between 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([EMIm]FAP) and Au(111) carried out by our group revealed the existence of two distinct capacitive processes taking place on different time scales.³¹ While the time scale of the faster process is determined by the bulk resistance of the RTIL, the slower process seems to require an activation energy in excess of that for ion transport in the RTIL.

These results are confirmed by the present study on the interface between 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([BMPyrr]FAP) and Au(111) in the anodic regime. At any electrode potential, we detect a fast and a slow capacitive process. The overall differential capacitance exhibits a maximum around +0.2 V *vs.* Pt pseudo-reference, which is caused by a maximum in the differential capacitance of the slower process. We suggest that the slow capacitive process reflects charge redistributions in the innermost ion layer where the ions are strongly bound to the electrode surface. This interpretation is in line with a recent impedance spectroscopic study by Pajkossy and Kolb on the interface between Au(100) and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. They found a low-frequency arc in the complex capacitance plane which was attributed to the slow kinetics of anion/cation replacements in the innermost ion layer.³²

In the case of the [BMPyrr]FAP/Au(111) interface studied here, the capacitance maximum around +0.2 V is most likely caused by a reorientation of the cations as found in the MC simulations in Ref. 13. Since for this reorientation to take place, bonds between the alkyl groups and the gold surface have to be broken, the process is slow. Overall, our results suggest that the time scale of capacitive processes contains important information about the structure and dynamics of the RTIL/electrode interface and should therefore be considered in more detail in future experimental and theoretical studies.

Experimental

Custom-made [BMPyrr]FAP of the highest available purity (water, alkali metal and halide content all below 10 ppm) was purchased from Merck KGaA. In order to further reduce the H₂O contents below 1 ppm, the IL was dried for several hours under vacuum (10^{−3} mbar) at 100 °C by the Endres group at Clausthal University of Technology. The IL was then sent to our group in sealed ampoules and stored in a glovebox with a high-purity N₂ atmosphere (LABstar, MBRAUN GmbH; H₂O and O₂ contents of the box < 1 ppm). For the electrochemical measurements, a home-made cell (rhd instruments) was used which was placed inside the glove box. The measurements were carried out at 30 ± 0.1 °C in a three-electrode configuration with a polycrystalline Pt wire acting as a pseudo-reference electrode (RE), a Pt crucible (Pt/Rh 80/20, 150 µL volume, purchased from Mettler Toledo GmbH) acting as a container for the RTIL and as the counter electrode (CE), and a Au single crystal (MaTeck GmbH) acting as the working electrode (WE). The Au single crystal exhibited a cylindrical shape with a diameter of 3 mm and a height of 5 mm. On top of the cylinder the Au(111) surface was orientated to values better than 1°. A gold wire soldered to the upper, non-orientated end of the Au

cylinder allowed for a comfortable handling during preparation and for a easier connection to the measurement system. Prior to the electrochemical measurements, the single crystal was cleaned and annealed in a propane gas flame to light red glow for 30 s.^{29,31,33–35} Subsequently, it was cooled to ambient temperature under Ar flow. The contact between the Au(111) surface and the RTIL was established by using the dipping technique, thus avoiding a contact with the non-orientated side walls of the single crystal.³⁶ In order to achieve the same conditions for all measurements, the Pt wire acting as RE was polished, carefully rinsed with acetone, dried under vacuum and then annealed in a propane gas flame for a few minutes. This procedure leads to the formation of a thin oxide film on the Pt surface which establishes the potential of the RE in contact with the RTIL.³⁷ By using this method, the potential shift of the RE during the measurements could be reduced to values less than 100 mV. The electrochemical cell was connected to a Novocontrol modular measurement system which consists of an Alpha-AK high-resolution impedance analyzer and a POT/GAL 15 V/10 A electrochemical interface. Prior to an EIS measurement, a cyclic voltammogram with a scan rate of 10 mV s⁻¹ was taken in order to determine the electrochemical window suitable for interfacial capacitance measurements. The EIS measurements were carried out at different WE dc potentials superimposed by a small ac voltage signal (10 mV rms). The frequency range extended from 10 mHz to 1 MHz. After a dc potential step, a waiting time of 10 min was chosen before recording an impedance spectrum. Measured impedance data were fitted using the WinFit software (Novocontrol Technologies).

Results and discussion

Fig. 1 shows the cyclic voltammogram (CV) of [BMPyrr]FAP in a potential range extending from -1.5 V to $+1.0$ V versus a Pt pseudo-reference electrode (scan rate 10 mV s⁻¹). In the following, we use the notation E for the potential difference between WE and RE, *i.e.* $E = \Delta\phi_{\text{WE}} - \Delta\phi_{\text{RE}}$. The scan was started at $E = 0.0$ V, then the potential was swept to -1.5 V, then to $+1.0$ V, and finally back to 0.0 V. The resulting CV reveals six distinct current peaks C_1 , C_2 , C_3 , A_2 , A_4 and A_4^* . A discussion of the peaks C_1 , C_2 , C_3 and A_2 detected at potentials more negative than the ocp (-0.14 V) is beyond the scope of the present paper and can be found in a recent publication.²⁹ The anodic peaks A_4 and A_4^* are related to each other and are most likely caused by an interaction between the FAP⁻-anion and the Au(111) surface.³¹

The EIS spectra of the [BMPyrr]FAP/Au(111) interface were recorded in a potential range from $E = -0.14$ V (ocp) to $E = +1.0$ V using a dc potential step width of

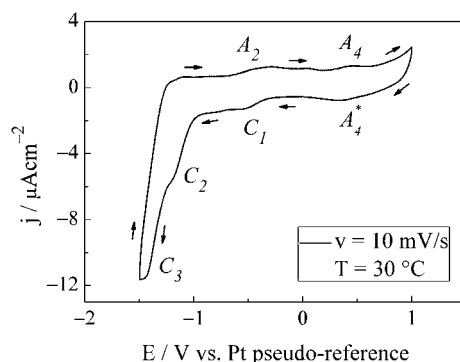


Fig. 1 Cyclic voltammogram of the [BMPyrr]FAP/Au(111) interface recorded at a scan rate of 10 mV s⁻¹.

20 mV. In previous papers, we showed that a plot of the impedance data in the complex capacitance plane (CCP) is well suited for resolving different capacitive and non-capacitive interfacial processes.^{29,31} Consequently, this type of representation will also be used in the present paper. In Fig. 2, exemplary spectra for the [BMPyrr]FAP/Au(111) interface are shown in the CCP.

At all electrode potentials, two capacitive processes were clearly detectable. At very low frequencies, typically below 0.1 Hz, the onset of a third process was observed. This third process seems to become Faradaic in its low-frequency limit with the phase angle approaching 0°, see Fig. 3. The analysis and interpretations of this ultraslow process is beyond the scope of this paper, but we focus on the two capacitive processes.

The high-frequency semicircle observed in a frequency range from MHz down to typically 20 Hz is only slightly suppressed. The time scale of the underlying fast capacitive process is determined by the bulk resistance of the IL. Typical values for the relaxation time $\tau_{\text{fast}} = R_{\text{bulk}}C_{\text{fast}}$ are in the range of 0.5 ms. Thus, the fast process should encompass all interfacial charge redistributions which do not require an activation energy in excess of that for charge transport in the RTIL. The second capacitance semicircle in a frequency from typically 20 Hz down to typically 0.1 Hz is more strongly suppressed than the high-frequency semicircle. In a potential range

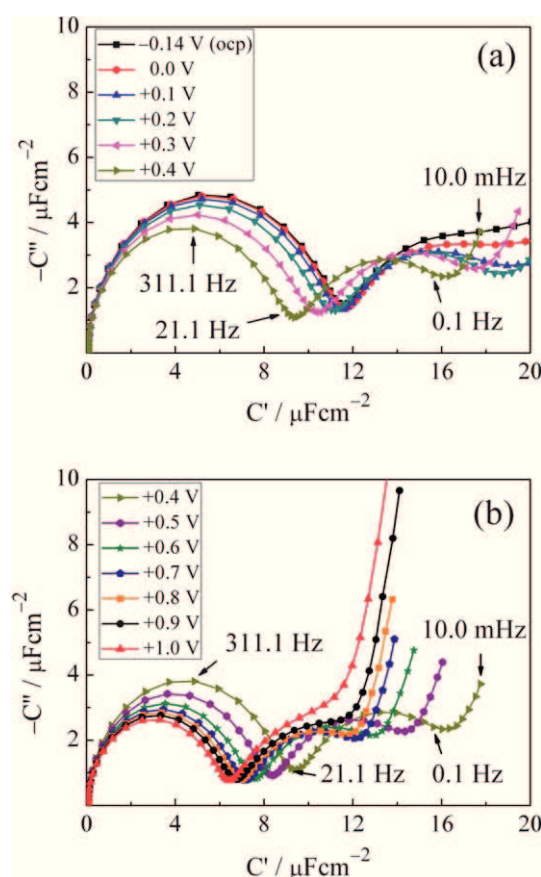
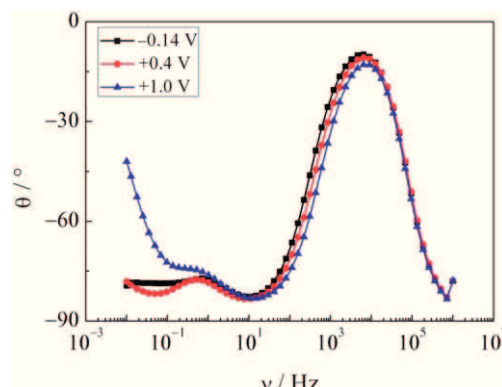


Fig. 2 (a) Complex capacitance plane plots for the [BMPyrr]FAP/Au(111) interface in a potential range from -0.14 V (ocp) to $+0.4$ V vs. Pt pseudo-reference, (b) and in a potential range from $+0.4$ V and $+1.0$ V vs. Pt pseudo-reference.



[View Article Online](#)

Fig. 3 Plot of the impedance phase angle θ versus the measurement frequency ν at -0.14 V (ocp), $+0.4$ V, and $+1.0$ V.

from -0.14 V to $+0.8$ V, the second semicircle is well resolved, while at potentials above $+0.8$ V, it is superimposed by the capacitance contribution of the ultraslow Faradaic process. The strong influence of the ultraslow process on the low-frequency capacitance data is clearly revealed in the phase angle plot in Fig. 3.

The time scale of the slow capacitive process is of the order of seconds. This suggests that this process requires an activation energy in excess of that for ion transport in the RTIL.

In order to analyse the contribution of both capacitive processes to the overall differential capacitance, the complex capacitance data were fitted to an empirical Cole-Cole type expression:

$$\hat{C}(\nu) = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta C_i}{1 + (j \cdot 2\pi\nu\tau_i)^{\alpha_i}} \quad (2)$$

where ΔC_i and τ_i denote the capacitance relaxation strength and the relaxation time of process i .^{29,31} In this case, we identify $\Delta C_1 = C_{\text{fast}}$ and $\Delta C_2 = C_{\text{slow}}$. In Fig. 4, the differential capacitances C_{fast} and C_{slow} as well as the overall differential capacitance of the interface $C_{\text{Int}} = C_{\text{fast}} + C_{\text{slow}}$ are plotted versus the electrode potential.

Between -0.14 V and $+0.20$ V, the differential capacitance of the fast process C_{fast} exhibits a plateau regime with a value of $9.3 \mu\text{F cm}^{-2}$. With increasingly positive

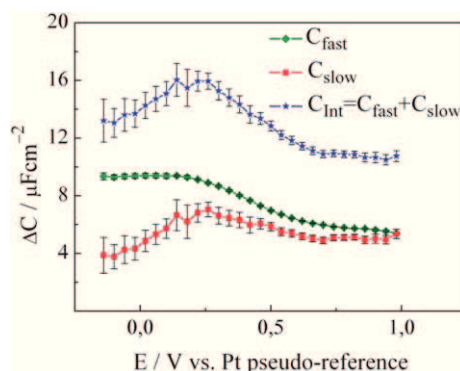


Fig. 4 Potential-dependent differential capacitance of the fast and of the slow capacitive process as well as of the overall differential capacitance.

potential, C_{fast} decreases monotonically and reaches a value of $5.4 \mu\text{F cm}^{-2}$ at $+1.0 \text{ V}$. The differential capacitance of the slow process C_{slow} exhibits a maximum around $+0.2 \text{ V}$. This maximum leads to a maximum of the overall interfacial capacitance C_{Int} , see Fig. 4.

We note that the data presented here for the anodic regime match well with previous data in the cathodic regime.²⁹ However, the match is not perfect, which is most likely caused by potential drifts of the Pt pseudo-reference electrodes. In future studies, we will reduce this unwanted drift by using novel micro REs of the second kind recently developed by Huber *et al.*³⁷

When we compare our present results to recent theoretical work, it is evident that the experimental features in the $C(\Delta\phi)$ curves are generally broader than predicted by Kornyshev,⁵ Oldham³⁸ and Bazant *et al.*²¹ For instance, in the mean-field lattice gas model by Kornyshev, the chemical potential of the ions at the electrode/RTIL interface is governed by an entropy penalty term for ion accumulation. This term leads to charge redistributions in a relatively narrow electrode potential range and thus to comparatively sharp features in the potential-dependent differential capacitance curves. We conclude that such entropy penalty terms are not sufficient for describing the RTIL/Au(111) interface. In contrast, the potential-dependent features seen in recent MD simulations are considerably broader and bear a stronger resemblance to experimental results.^{17,20} Unfortunately, these simulations do not distinguish between capacitive processes taking place on different time scales. Only in Ref. 20, the authors present time-dependent electrode charge relaxation curves after a sudden change of the electrode potential. These curves give indication for a faster and a slower relaxation process, however, the authors do not analyse the contributions of these processes to the overall differential capacitance.

We propose that the slow process is due to charge redistribution in the innermost ion layer. The ions in this layer interact strongly with the electrode surface, in particular *via* image charge interactions and van der Waals interactions. If an ion leaves the innermost layer or performs a reorientational motion within the innermost layer, bonds between the ion and the electrode surface have to be broken. Thus, such a process should require a considerable amount of activation energy. We note that this picture bears a strong analogy to specific ion adsorption in aqueous electrode solutions.

In contrast, the fast capacitive process should comprise all charge redistribution in the layers next to the innermost layer. In these layers, the ions are less strongly bound, so that charge redistribution should *not* require an activation energy in excess of that for ion transport in the RTIL.

The differential capacitance of the slow process, C_{slow} , exhibits a maximum around $+0.2 \text{ V}$. *In situ* AFM studies indicate that the innermost layer is enriched with cations at potentials more negative than the ocp (-0.14 V) and enriched with anions at potentials more positive than $+1.0 \text{ V}$.^{29,30} Therefore it is reasonable to assume that at the ocp, the [BMPyrr]⁺ cations in the innermost layer are bound to the Au(111) surface *via* their neutral alkyl chains in a slightly tilted orientation, so that the ring with the positively charged nitrogen atom is not in direct contact to the surface. With increasingly positive potential, the cations change their orientation in a way that the alkyl chains are perpendicular to the Au(111) surface. The resulting ‘voids’ on the electrode surface can then be occupied by [FAP][−] anions.

We note that in the framework of this picture, it is also possible to explain results for the RTIL/electrode interface in the cathodic regime.²⁹ Force–distance curves obtained by *in situ* AFM measurements revealed that at any electrode potential, there is a multi-layer structure next to the Au(111) surface. Increasing the potential in the cathodic direction leads to an increase of the number of detectable layers and to an increase of the push-through forces indicating that the layers become more strongly bound to the charged surface. Furthermore, the thickness of the innermost layer decreases with increasingly negative potential. This can be explained by a reorientation of the [BMPyrr]⁺-cations with the charged ring moving into an orientation

parallel to the electrode surface. Furthermore, STM measurements showed that between -0.5 V and -1.2 V, the Au(111) surface undergoes a reconstruction resulting in a herringbone Au(111)($22 \times \sqrt{3}$) superstructure. Both cation reorientation and surface reconstruction should give contributions to the slow capacitive process. Therefore, this process is detectable over a broad range of cathodic potentials.²⁹

Conclusion

We have presented EIS results for the interface between [BMPyr]FAP and Au(111) at potentials ranging from -0.14 V (ocp) to $+1.0$ V. At all potentials, we detected two semicircles in the complex capacitance plane. The high-frequency semicircle was observed in a frequency range from 1 MHz to about 20 Hz. The underlying fast capacitive process was attributed to charge redistributions at the interface which do *not* require an activation energy in excess of that for ion transport in the RTIL. The low-frequency semicircle was observed in a frequency range from about 20 Hz to about 0.1 Hz. The underlying slow capacitive process was attributed to charge redistributions in the innermost ion layer. In this layer, the ions are strongly bound to the electrode, and thus charge redistributions require a higher amount of activation energy.

In order to extract the contributions of the fast and the slow process to the overall differential capacitance of the interface, we fitted our data to an empirical Cole-Cole type expression. We found that the overall differential capacitance exhibits a maximum around $+0.2$ V, which is caused by a maximum of the differential capacitance of the slow process. We suggested that this capacitance maximum is caused by reorientational movements of the [BMPyr]⁺-cations with the positively charged ring moving away from the electrode surface and leaving behind 'voids' which are then occupied by anions.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the Priority Program SPP 1191 (Ionic Liquids), and by the Fonds der Chemischen Industrie (Ph.D stipend for M.D.). We are very thankful to Prof. Endres and Dr Borisenko (Clausthal University of Technology) for providing [BMPyr]FAP in ultrapure quality.

References

- 1 C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2730.
- 2 H. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki and Y. Iwasa, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1046.
- 3 N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 3099.
- 4 M. Galinski, A. Lewandowski and I. Stepniak, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 5567.
- 5 A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 5545.
- 6 M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schöder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann and H. Dosch, *Science*, 2008, **322**, 424.
- 7 R. Atkin and G. G. Warr, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 5162.
- 8 M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6835.
- 9 M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B Lett*, 2008, **112**, 11868.
- 10 G. Feng, J. S. Zhang and R. Qiao, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 4549.
- 11 S. A. Kislenco, I. S. Samoylov and R. H. Amirov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 5584.
- 12 Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos and F. A. M. Leermakers, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 117801.
- 13 M. V. Fedorov, N. Georgi and A. A. Kornyshev, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 296.
- 14 M. Trulsson, J. Algotsson, J. Forsman and C. E. Woodward, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 1191.

- 15 S. Tazi, M. Salanne, C. Simon, P. Turq, M. Pounds and P. A. Madden, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 8453.
- 16 Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos, A. Nelson and F. A. M. Leermakers, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 11149.
- 17 J. Vatamanu, O. Borodin and G. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14825.
- 18 N. Georgi, A. A. Kornyshev and M. V. Fedorov, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, **649**, 261.
- 19 G. Feng, R. Qiao, J. Huang, S. Dai, B. G. Sumpter and V. Meunier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 1152.
- 20 J. Vatamanu, O. Borodin and G. D. Smith, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 3073.
- 21 M. Z. Bazant, B. D. Storey and A. A. Kornyshev, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 046102.
- 22 V. O. Santos Jr., M. B. Alves, M. S. Carvalho, P. A. Z. Suarez and J. C. Rubim, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 20379.
- 23 Y. X. Yuan, T. C. Niu, M. M. Xu, J. L. Yao and R. A. Gu, *J. Raman Spectrosc.*, 2009, **41**, 516.
- 24 S. Rivera-Rubero and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 15133.
- 25 S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B Lett.*, 2005, **109**, 13049.
- 26 C. Aliaga and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 18481.
- 27 S. Baldelli, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 421.
- 28 W. Zhou, S. Inoue, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, T. Miyamae, D. Kim, Y. Katayama and Y. Ouchi, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 672.
- 29 R. Atkin, N. Borisenko, M. Drüschler, S. Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber and B. Roling, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6849.
- 30 R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres and R. Atkin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6855.
- 31 M. Drüschler, B. Huber and B. Roling, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6802.
- 32 T. Pajkossy and D. M. Kolb, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 284.
- 33 R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki and W. J. Siekhaus, *Appl. Surf. Sci.*, 1982, **10**, 143.
- 34 N. Batina, A. S. Dakkouri and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **370**, 87.
- 35 M. H. Hölzle, T. Wandlowski and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **394**, 271.
- 36 D. Dickertmann, F. D. Koppitz and J. W. Schultze, *Electrochim. Acta*, 1976, **21**, 967.
- 37 B. Huber and B. Roling, *Electrochim. Acta*, 2011, DOI: 10.1016/j.electacta.2011.02.055.
- 38 K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **613**, 131.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5090–5099

www.rsc.org/pccp

DISCUSSION

New insights into the interface between a single-crystalline metal electrode and an extremely pure ionic liquid: slow interfacial processes and the influence of temperature on interfacial dynamics

Marcel Drüschler,^a Natalia Borisenko,^b Jens Wallauer,^a Christian Winter,^a
Benedikt Huber,^a Frank Endres^b and Bernhard Roling^{*a}

Received 7th December 2011, Accepted 3rd February 2012

DOI: 10.1039/c2cp40288b

Ionic liquids are of high interest for the development of safe electrolytes in modern electrochemical cells, such as batteries, supercapacitors and dye-sensitised solar cells. However, electrochemical applications of ionic liquids are still hindered by the limited understanding of the interface between electrode materials and ionic liquids. In this article, we first review the state of the art in both experiment and theory. Then we illustrate some general trends by taking the interface between the extremely pure ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and an Au(111) electrode as an example. For the study of this interface, electrochemical impedance spectroscopy was combined with *in situ* STM and *in situ* AFM techniques. In addition, we present new results for the temperature dependence of the interfacial capacitance and dynamics. Since the interfacial dynamics are characterised by different processes taking place on different time scales, the temperature dependence of the dynamics can only be reliably studied by recording and carefully analysing broadband capacitance spectra. Single-frequency experiments may lead to artefacts in the temperature dependence of the interfacial capacitance. We demonstrate that the fast capacitive process exhibits a Vogel–Fulcher–Tamman temperature dependence, since its time scale is governed by the ionic conductivity of the ionic liquid. In contrast, the slower capacitive process appears to be Arrhenius activated. This suggests that the time scale of this process is determined by a temperature-independent barrier, which may be related to structural reorganisations of the Au surface and/or to charge redistributions in the strongly bound innermost ion layer.

1. Introduction

In their recently published modern textbook “Interfacial Electrochemistry”, W. Schmickler and E. Santos define electrochemistry as *the study of structures and processes at the interface between an electronic conductor (the electrode) and an ionic conductor (the electrolyte)* [..].¹ From this point of view, the electrochemistry of the electrode/ionic liquid interface is far away from being fully discovered, although various experimental techniques and computer simulation techniques have been employed within the last decade for probing this interface. To name just the most prominent ones, we mention high-energy X-ray reflectivity,^{2,3} surface-enhanced Raman scattering (SERS),^{4,5} sum-frequency generation vibrational spectroscopy (SFG),^{6–10}

in situ STM,^{11–18} *in situ* AFM,^{13,15,16,19–22} ac voltammetry,^{23–28} electrochemical impedance spectroscopy (EIS)^{29–43} as well as Monte Carlo and molecular dynamics simulations.^{44–58} At the same time, theoreticians have taken first steps in the development of proper models for the potential-dependent structure of the interface between electrodes and dense ionic systems.^{59–69}

In this article, we start with a description of the state of the art in this field. Then we review our recent experimental findings obtained by combining *in situ* STM, *in situ* AFM and EIS measurements for probing the interface between the extremely pure ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate [Py_{1,4}][FAP] and a single-crystalline Au(111) surface. We consider this system as a well-suited model system. Subsequently, we present new results for the temperature dependence of the interfacial capacitance, and we compare our results to recently published data of other groups. We argue that the recording and the careful analysis of broadband capacitance spectra is a prerequisite for obtaining reliable data for the temperature dependence of the

^a Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg, Germany.
E-mail: roling@staff.uni-marburg.de

^b Institute of Particle Technology, Clausthal University of Technology, Arnold-Sommerfeld-Straße 6, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

interfacial properties. In contrast, single-frequency measurements can easily lead to artefacts in the temperature dependence. Finally, we draw conclusions and give an outlook on directions for future work.

2. State of the art: recent experimental and theoretical work on the electrode/ionic liquid interface

(a) Oscillating ion layers and ordering phenomena

When bringing a charged or uncharged electrode surface in contact with an ionic liquid, several ion layers can be probed at the interface causing an oscillating charge density profile. The distance between the layers is close to the size of an ion pair.^{2,3,13,15,16,19–22,42} This was first revealed by Atkin *et al.* using *in situ* AFM measurements for recording force–distance curves for ethylammonium nitrate, propylammonium nitrate and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate at mica, silica and graphite surfaces.¹⁹ In recent papers, the same authors report on the first potential-dependent measurements of the force-separation profiles for [Py_{1,4}][FAP] and 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate, [EMIm][FAP], confined between Si₃N₄ tips and a single crystalline Au(111) surface.^{15,16,22} Their results suggest that at the open circuit potential as well as at negative electrode potentials, the innermost layer is enriched with cations, while at positive electrode potentials, the anions are predominant in the innermost layer. Increasing the electrode potential generally increases the number of detectable ion layers and the force which is required to rupture them.

Here, we note that a potential-dependent structure consisting of alternating positively and negatively charged ion layers has already been discussed many years ago by Ukshe *et al.* and O. A. Esin^{70–73} for the metal electrode/high-temperature molten salt interface. This observation has been explained by strong cation–anion correlations causing a so-called overscreening effect:^{59,73–75} the innermost ion layer contains more charge than required for screening the charge of the electrode. Thus, the next ion layer has to exhibit an excess of co-charges, followed by a third ion layer with surplus counter-charges, and so on.

By using well-defined single crystalline metal electrodes, the potential dependent long-range restructuring of electrode surfaces as well as the formation of anion/cation adsorption layers have been directly observed by means of high-resolution *in situ* STM.^{11–18} At cathodic potentials, the kinetically hindered formation of the herringbone reconstruction, Au(111)(22 × √3), has been imaged for a single-crystalline Au(111) surface in contact with neat 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [BMIm][BF₄],¹¹ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [BMIm][PF₆],¹² 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide [Py_{1,4}][TFSA]¹³ and [Py_{1,4}][FAP].¹⁵

Up to now, only Mao *et al.* have found a cation adsorption layer showing a well-ordered zig-zag-like super structure when they investigated the interface between [BMIm][BF₄] and Au(100) at negative electrode potentials.¹⁴ The authors emphasise that a structural commensurability between the unit cell of the ad-layer and the unit cell of single-crystalline electrode surface is a necessary condition, since cation adsorption of [BMIm]⁺ in [BMIm][BF₄] at Au(111) cannot be observed.^{11,14}

The formation of [PF₆][−] anion adsorption layers showing a potential-dependent 2D phase transition from a moiré-like structure to a (√3 × √3) phase has been observed for [BMIm][PF₆] at Au(111) by Pan and Freyland.¹² Similar observations have been published for the adsorption of [BF₄][−] anions in [BMIm][BF₄] at Au(100) by Mao *et al.*¹⁴ However, the results of both groups are different from recently published results with extremely pure ionic liquids.^{15–18} We would like to mention here that the interface ionic liquid/electrode is influenced by any kind of impurities. The addition of *e.g.* LiCl to [Py_{1,4}][FAP] leads to attractive forces of the IL layers on the AFM cantilever instead of repulsive forces in the neat liquid.¹⁶ Furthermore, the *in situ* STM images look different if LiCl is present, and we have hints that water also influences the interfacial structure. Thus, in order to comment reliably on interfacial processes in ionic liquids the quality of the liquid and its water content should be well known. Recently, Freire *et al.* showed that liquids with PF₆[−] and BF₄[−] ions are subject to hydrolysis, and liquids with the latter anion are never stable in the presence of water (neither during synthesis nor during experiments).⁷⁶ Consequently, the highest care is required in the interpretation of experiments at interfaces with such liquids, and in our opinion liquids of the highest available quality should be employed. Seddon *et al.* showed a few years ago that ionic liquids can in principle be distilled and that such thin films can be investigated by *e.g.* IR spectroscopy.^{77,78} Souda and Steinrück *et al.* showed in parallel that highest-purity ionic liquid films can be prepared by evaporation/condensation in an ultrahigh vacuum, which is most likely the only way to make impurity free ionic liquids.^{79,80}

We should also mention that even slight changes in the molecule structure of the ions will influence the interfacial structure. Therefore, the results from different liquids can deviate. Investigating the interfacial structure of [Py_{1,4}][FAP] in contact with Au(111) by means of ultrahigh vacuum (UHV) STM, neither a well-ordered ad-layer structure could be obtained at room temperature nor could Au(111) be resolved atomically so far, although there was only one IL monolayer on top of the single crystalline gold surface.¹⁷ It was concluded that the electrode/ion and ion/ion interaction is relatively weak and thus ions forming an ad-layer are rather mobile to an extent that a well-resolved image cannot be obtained. Decreasing the temperature to 210 K, the mobility was lowered and an ordered structure consisting of either ion pairs or distinct ions could be resolved.¹⁷

When probing the interface under electrochemical conditions in the anodic regime, very slow processes extending over hours were observed. These processes cause a formation of islands across the Au(111) surface.¹⁶ The origin of these processes was attributed to kinetically hindered anion adsorption and desorption, which was also observed by Ouchi *et al.* at the interface between 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and a polycrystalline Pt electrode by means of SFG.¹⁰

In general, oscillating layers along the surface normal and complex 2D-structures across a section plane perpendicular to the surface normal⁸¹ are caused by the concurrence of long-range Coulombic and short-range van der Waals interactions, as well as interionic dipole–dipole interactions and dipole–dipole interactions between the ions and the electrode.²¹

Finally, we note that Monte Carlo and molecular dynamics computer simulations also reveal the existence of oscillating ion density profiles at the electrode surface^{44–58} and the formation of ion ad-layers^{48,49,52,57} and thus confirm the experimental findings.

(b) Potential-dependent ion reorientation accompanied by charge redistribution

Using SERS and *in situ* AFM, it has been observed that the orientation of the ions within the first layers is very sensitive to the applied electrode potential and electrode charge, respectively.^{5–10,15,16,22} For instance, the plane of the imidazolium ring at a [BMIm][PF₆]/Pt interface changes its orientation from 35° relative to the surface normal at a positive surface charge to 60° at a negative surface charge.⁶ Potential-induced conformational and spatial reorientations of ions in the innermost layer of the interface have also been found in several simulations.^{48,51,53–56,58} The reorientation process leads to charge redistributions, since voids are left behind when an ion changes its relative orientation from parallel to perpendicular. These voids can then be occupied by counter-ions.^{51,54} The results of electrochemical impedance measurements suggest that these reorientations are slow, *i.e.* they take place on the time scale of seconds.^{38,42}

(c) Potential-dependent differential interfacial capacitance

A fundamental property of the electrode/ionic liquid interface is the differential interfacial capacitance:^{39,42,59,60}

$$C_{\text{Int}} = \left. \frac{\partial q}{\partial(\Delta\phi)} \right|_{\mu, T, p} \quad (1)$$

Here, q denotes the electrode charge, while $\Delta\phi$ is the potential difference between electrode and bulk of the ionic liquid. The differential interfacial capacitance is measured while keeping the chemical potential μ of the bulk ionic liquid, the temperature T and the pressure p constant. Electrochemical impedance spectroscopy is a powerful tool for measuring C_{Int} over a broad frequency range, thus probing the charge distribution at the interface over broad time scales.

We note that in the case of highly concentrated ionic systems, like ionic liquids, the differential interfacial capacitance cannot be described theoretically by the classical mean-field models, like *e.g.* the Stern model. These mean-field models neglect ion–ion and ion–electrode interactions. A first step towards more sophisticated theories is to take into account the finite volume of the ions, which limits their maximum concentration at the electrode surface. In 2007, Kornyshev presented a mean-field lattice gas model as one elegant way to do this.⁵⁹ Depending on the ion density, the model predicts either a global maximum of the differential interfacial capacitance at the potential of zero charge (PZC) or two maxima close to it. The drop of the differential capacitance with increasing electrode potential is caused by the entropy penalty for an accumulation of counter ions close to the charged surface. When the electrode potential is increased more and more, the electrode charge cannot be screened by a single layer of closely-packed counter-ions (lattice saturation). In this case, the layer has to grow in thickness causing a decay of the differential interfacial capacitance with $C_{\text{Int}} \sim \Delta\phi^{-1/2}$.

Ion–ion correlations and overscreening effects have been considered in several recent theoretical papers. For instance, Bazant *et al.* proposed that overscreening is only relevant at small potentials close to the PZC, whereas at higher potentials (more than ± 2.5 V *versus* the PZC) lattice saturation is predominant.⁶⁶ In a MD simulation of the interface between 1-methyl-1-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide, [Py_{1,3}][FSI] and graphite, Vatamanu *et al.*⁵⁶ have found that the transition from overscreening to lattice saturation extends over a much broader potential range than predicted by Bazant *et al.*⁶⁶ and that lattice saturation effects are not observable within the electrochemical stability window of the ionic liquid. In general, the potential dependence of the differential interfacial capacitance is mainly governed by the structure and dynamics of the first two or three ion layers adjacent to the electrode.

During the last decade, several groups have used ac voltammetry and EIS to measure the differential capacitance of various electrode/IL interfaces.^{23–43} Despite a vast amount of experimental data, it is not easy to extract general trends from the data. Possible reasons for this were critically discussed by Lockett *et al.*,³⁷ who considered the ionic liquid purification procedure, the reference electrode stability, the surface of electrode materials and the methods for extracting capacitance data from EIS results.

Nevertheless, two trends in the experimental data are obvious. (i) The differential capacitance exhibits, in general, a weak dependence on the electrode potential, *i.e.* sharp features in potential-dependent capacitance curves are usually not observed.^{15,39,42} This is in contrast to Kornyshev's mean-field lattice gas model. Here, the charge compensation in the double layer is governed by the entropy penalty for accumulating counter ions at the electrode, resulting in a quite strong dependence of the differential capacitance on the electrode potential.⁵⁹ On the other hand, the differential capacitance curves obtained in recent molecular dynamics simulations exhibit a weaker dependence on the electrode potential,^{53,56} in agreement with experimental data. However, the underlying reason for this is not clear. (ii) The measured differential capacitance data show hysteresis effects, *i.e.* the values and shape of the potential-dependent capacitance curves depend on the potential scan direction.^{30,33,36,39} These hysteresis effects are most likely related to slow interfacial processes.^{15,33,39}

3. Experimental

Extremely pure, custom-made [Py_{1,4}][FAP] with all impurities guaranteed to be below 10 ppm was purchased from Merck KGaA. The so-obtained ionic liquid was dried for several hours under vacuum (10^{-3} mbar) at 100 °C in Clausthal and sent to Marburg in sealed ampoules. The ionic liquid was then stored in a glovebox with a high-purity N₂ atmosphere (LABstar, MBRAUN GmbH, H₂O and O₂ < 1 ppm). For the electrochemical measurements, a temperature-controlled microcell HC (rhd instruments) was used which was placed inside the glovebox. The measurements were carried out at temperatures ranging from 0 to 90 °C. Heating and cooling was done by means of a Peltier element with an accuracy of 0.01 °C. A three-electrode configuration was used for all measurements with a polycrystalline Pt disc (Goldschmiede Meusser, Marburg, Germany) acting as the counter electrode (CE), a mica-supported Au film with a

thickness of 200 nm (Agilent Technologies or phasis) acting as the working electrode (WE) and a Ag/Ag[TFSA]/[EMIm][TFSA]-based micro reference electrode (RE). The micro reference electrode consists of a Ag wire (99.999% from Alfa Aesar) in contact with a 100 mmol L⁻¹ solution of Ag[TFSA] in [EMIm][TFSA].⁸² To keep the ionic liquid in the measurement cell, a polyether ether ketone mould was clamped over a Viton O-ring onto the Au on mica substrate, resulting in a WE surface area of 0.38 cm². Directly before use, the Au film on mica substrates was carefully annealed for 30 s at 700 °C while being held under an Ar atmosphere or vacuum in a quartz tube. This ensures a better quality of the Au(111) surface, which had been epitaxially grown on mica during the production procedure,^{83–85} and leads to much broader Au(111) terraces.⁸⁴ Furthermore, any possible surface contamination was minimised by the annealing process. The potential of the RE was tested and adjusted before and after each measurement against the ferrocene/ferrocenium redox-couple, Fc⁰/Fc⁺, using a separate measurement setup and was found to be relatively stable over several weeks.⁸²

The electrochemical measurement cell was connected to a Novocontrol modular measurement system consisting of an Alpha-AK high-resolution impedance analyser and a POT/GAL 15 V/10 A electrochemical interface. Before carrying out an EIS measurement, a cyclic voltammogram with a scan rate of 100 mV s⁻¹ was recorded in order to determine the electrochemical window. Furthermore, the cyclic voltammogram is a fingerprint for the quality of the single-crystalline Au(111) surface. The EIS experiments were carried out at different WE dc potentials which were superimposed by a small ac voltage signal of $U_{ac,rms} = 10$ mV. The frequency range typically extended from 10 mHz to 0.1 MHz. In the case of a single-frequency measurement, a frequency was chosen at which the phase angle was as close as possible to -90°. Usually after changing the temperature, the system was given an equilibration time of 10 min before starting a new EIS measurement. The recorded EIS data were fitted by means of the WinFit software (Novocontrol Technologies).

4. Review of recent results for the [Py_{1,4}][FAP]/Au(111) interface

The interface between extremely pure [Py_{1,4}][FAP] and Au(111) was studied at room temperature by combining electrochemical impedance spectroscopy (Marburg group), *in situ* STM measurements (Clausthal group) and *in situ* AFM measurements (Atkin group, University of Newcastle, Australia).^{15,16,42} In this section, we review the most important results for this model interface.

Fig. 1 represents a typical cyclic voltammogram of [Py_{1,4}][FAP] in contact with freshly annealed Au(111) in a potential range extending from -2.3 to +1.2 V versus Fc⁰/Fc⁺. The temperature was kept at 20 °C and the scan rate was 100 mV s⁻¹. Except the first scan, the shape and the position of the current density features at potentials more positive than A_3 do not significantly alter, not even after several hours. However, the anodic current density peaks A_3^* and A_3 vanish after several cycles, while the current densities of C_2 and C_3 decrease significantly, pointing to slow processes which alter the electrode/ionic liquid interface.

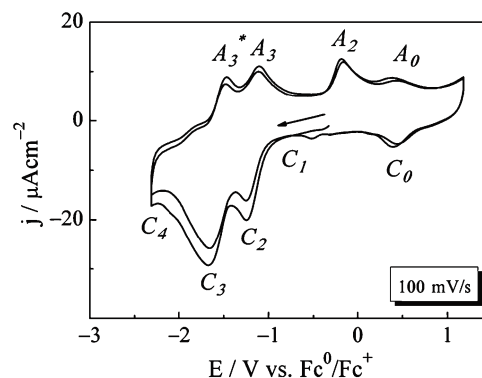


Fig. 1 A cyclic voltammogram of the interface between [Py_{1,4}][FAP] and Au(111) measured at a scan rate of 100 mV s⁻¹. The first and second cycle are depicted.

(a) Cathodic scan direction

At least five cathodic processes are detectable within the chosen potential range (C_0 – C_4). *In situ* STM has revealed that the Au(111) surface undergoes a herringbone reconstruction in the regime of C_1 and C_2 , whereas the herringbone superstructure disappears at potentials around C_3 .¹⁵

Fig. 2 shows the herringbone superstructure, and by comparison with literature results, the alternating fcc/hcp surface structures can be allocated. However, atomic resolution of Au(111) was not achieved, and the experiments presented in ref. 15 suggest that the observed structure is probed through a cation-rich layer. Results presented below support this interpretation.

In the more cathodic potential range, flat and uniform Au terraces were depicted (ref. 15) which obviously are also probed through a cation layer. Another cathodic process C_4 , which is not clearly revealed in Fig. 1 due to the limited potential window of the measurement, has been attributed to the partial reduction of the [Py_{1,4}]⁺ cation prior to decomposition.¹⁵

In situ AFM measurements within the cathodic potential regime (C_1 – C_3) have indicated a strong interaction of the [Py_{1,4}]⁺ cation with the Au(111) surface, so that the [Py_{1,4}]⁺ cations predominantly populate the innermost ion layer. Sweeping the potential in the cathodic direction leads to an increase in the push-through forces and to a decrease of the

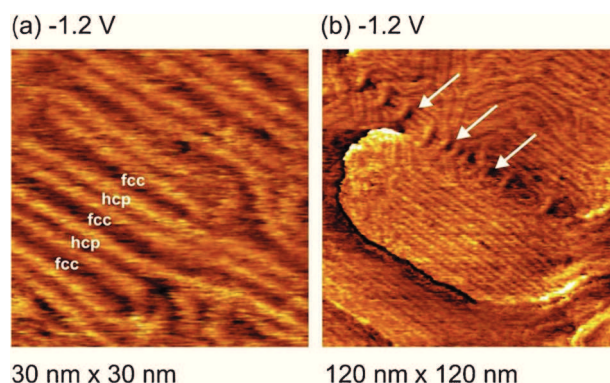


Fig. 2 The herringbone reconstruction of Au(111) in [Py_{1,4}][FAP] (reprinted from ref. 15).

thickness of the innermost layer. This observation has pointed to an increase of the interaction forces and to a conformational change of the cations from an almost perpendicular orientation to the surface to a tilted or even parallel orientation.¹⁵

The results of EIS measurements provided information about the dynamics of interfacial processes. Three processes taking place on different time scales were observed.^{15,42} The slowest process detectable at frequencies below 1 Hz seems to become faradaic in the low-frequency limit (impedance phase angle approaching 0°). The fastest process shows an almost ideal capacitive behaviour with a time scale in the millisecond regime. Such a time scale is expected for double layer formation governed by ion transport in the ionic liquid. In a potential range extending from C_1 to C_2 , a second slower capacitive process was observed which is characterized by a time scale in the range of seconds.^{15,42} Since the formation of the herringbone superstructure takes place in this potential range, the slow capacitive process was attributed to charge flow caused by the surface reconstruction.

In addition, we observed the ultra-slow formation of vacancies in the herringbone structure (in Fig. 3). This process could be responsible for the sub-Hz complex capacitance contribution probed by EIS. Depending on the applied electrode potential and depending on how long an electrode potential was applied, the herringbone structure either disappears rapidly or—with slightly different conditions—these vacancies grow, sometimes on the time scale of hours, sometimes within 10–15 min. A look at 5 year old *in situ* STM results of Au(111) under [Py_{1,4}]TFSA also gave hints for such vacancies in the herringbone structure, but we have not yet found such vacancies for Au(111) in [EMIm][TFSA], [EMIm][FAP] or [HMIm][FAP], where the herringbone structure either does not occur or needs other tunnelling parameters to be probed. If the electrode potential is increased, the vacancies disappear. As gold dissolution in this potential regime under a considerably strongly adsorbed cation layer is rather unlikely, there might either be an “underpotential” reduction of the [Py_{1,4}]⁺ or trace amounts of *e.g.* water are reduced to hydrogen. Both *in situ* STM experiments with defined tiny amounts of water and electrochemical UHV-STM experiments would be suited to shed more light on this very slow process.

For a quantitative analysis of the capacitive processes, the broadband capacitance data were fitted to a Cole–Cole type expression:

$$(\hat{C}(\nu) - C_\infty) = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta C_i}{1 + (j \cdot 2\pi\nu\tau_i)^{\alpha_i}} \quad (2)$$

Here, C_∞ denotes the bulk capacitance, ν represents the frequency, and ΔC_i and τ_i are the capacitance relaxation strength and relaxation time of a process i , respectively, j denotes the imaginary unit, and α_i is a dimensionless value which contains information about the mechanism of the process.³⁹ The potential dependence of the capacitance relaxation strengths ΔC_1 (fast process) and ΔC_2 (slow process) were shown and discussed in refs 15 and 42.

(b) Anodic scan direction

Four oxidation peaks A_0 , A_2 , A_3 and A_3^* could be detected within the chosen potential window. A_2 , A_3 and A_3^* seem to be correlated with the cathodic processes C_2 and C_3 , since they only appear after the potentials of C_2 and C_3 have been reached.¹⁵ Oxidation peak A_0 and the correlated reduction peak C_0 were only weakly pronounced during the first scan. They grow with increasing scan number, suggesting a gradual change of the interfacial structure. This finding was supported by *in situ* STM measurements starting from the open circuit potential and sweeping into the anodic direction. The recorded images revealed the potential-dependent formation of some islands across the surface.¹⁶ This process was found to extend over time scales of several hours. Nevertheless, the process is reversible, *i.e.*, when the potential is swept back to the open circuit potential, the original Au(111) surface structure is recovered. Fig. 4 shows such an *in situ* STM image in the transition zone between cation and anion adsorption.

The *in situ* AFM measurements revealed similar trends as in the cathodic regime.^{15,22} Anions are enriched in the innermost layer, and by increasing the anodic potential, the electrostatic interaction between the surface and the anions becomes stronger and causes an increase in the force required to disrupt the innermost layer. However, in contrast to the [Py_{1,4}]⁺ cations, the [FAP][−] anion cannot undergo significant conformational

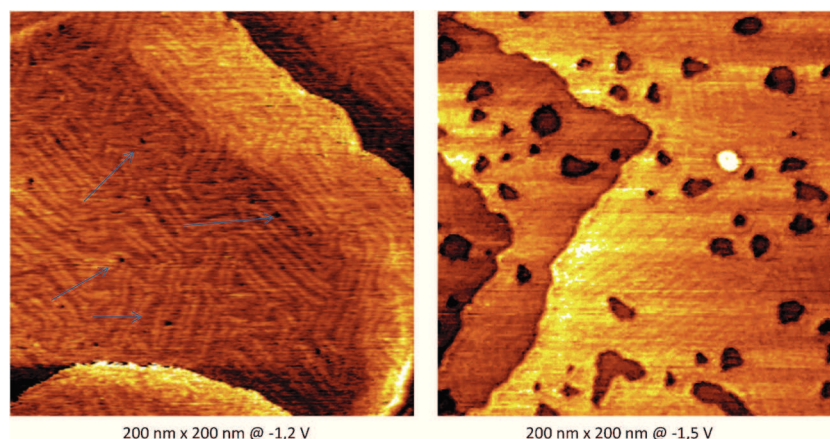
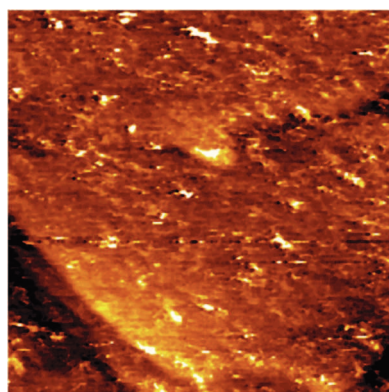


Fig. 3 Left: The herringbone reconstruction of Au(111) in [Py_{1,4}][FAP]; Right: vacancies form when the potential is shifted in the cathodic direction and/or when the interface is equilibrated over time scales of hours at cathodic potentials.



120 nm x 120 nm, E = +1,2 V

Fig. 4 An *in situ* STM image of [Py_{1,4}][FAP] on Au(111) at anodic potentials (reprinted from ref. 16).

changes and thus the thickness of the innermost anion-enriched layer is not significantly influenced by the electrode potential.

EIS measurements at anodic potentials reveal three distinct processes as in the cathodic regime. Remarkably, a slow capacitive process is observable in the entire anodic regime.⁴² This process was attributed to conformational changes of the cations leaving behind voids which are then occupied by anions. Since for this process to take place, interactions between the cations and the Au(111) surface have to be overcome, an additional activation energy for this process is expected which could be the reason for the longer time scale of this process. This type of process has also been found in recent simulation studies.^{51,53,54,56}

5. Influence of temperature on the differential capacitance of the [Py_{1,4}][FAP]/Au(111) interface

In the following, we present new results for the influence of temperature on the differential capacitance of the [Py_{1,4}][FAP]/Au(111) interface. In a simple equivalent circuit, this interface can be modelled as a serial connection of an ohmic resistor R representing the ion transport in the ionic liquid and a capacitor C representing the electrochemical double layer.³⁹ In this circuit, the double layer charging time is $\tau = RC$. Since the ionic conductivity of ionic liquids increases with temperature, the resistance R and thus the time constant τ decrease with increasing temperature.^{86–88} The time scale of the slower interfacial processes should also decrease with increasing temperature. Thus, processes being too slow at room temperature for being detected in the EIS frequency window should become observable at elevated temperatures. Moreover, the temperature dependence of the time constants should provide information about the activation energies of the processes.

In recent publications, it was claimed that the differential capacitance of IL/electrode interfaces increases with increasing temperature.^{28–30,35,37} In contrast, most theoretical models developed so far predict either a general decrease of the differential interfacial capacitance with increasing temperature or a complicated behaviour with different potential ranges exhibiting different types of temperature dependences.^{59,65} Lockett *et al.* proposed a model based on the weakening of

coulombic interaction between ions forming stable ion pairs at elevated temperatures which leads to an increased availability of ions for storage at the electrode/ionic liquid interface.³⁰ Here, we show that a careful analysis of broadband capacitance spectra results in a very weak temperature dependence of the differential capacitance values. On the other hand, capacitance data recorded at a single frequency may pretend a strong temperature dependence, which is, however, an artefact due to the decrease of the time constants with increasing temperature.

In the following, we present the results of potential-dependent EIS measurements for the interface [Py_{1,4}][FAP]/Au(111) at temperatures ranging from 0 to 90 °C. A dc potential window extending from -1.14 to $+0.56$ V *versus* Fc^0/Fc^+ was chosen, since within this potential range mainly capacitive processes occur and thus the influence of irreversible faradaic processes during prolonged measurements is negligible. As the starting point, a WE potential of 0 V *versus* Fc^0/Fc^+ was selected. The potential was swept in steps of 20 mV in the anodic direction to $+0.56$ V *versus* Fc^0/Fc^+ . Then the potential was swept to the cathodic limit -1.14 V *versus* Fc^0/Fc^+ . At any potential, the full EIS spectrum was recorded for frequencies extending from 0.1 Hz to 0.1 MHz. After changing the temperature, the system was allowed to equilibrate for 10 min before the next measurement was started. An exemplary complex capacitance spectrum recorded at a WE potential of -0.9 V *versus* Fc^0/Fc^+ and a temperature of 20 °C is shown in Fig. 5 together with a fit to eqn (2). Two capacitive processes ($n = 1$ and 2) and a third ultraslow process ($n = 3$) are observed.

In Fig. 6, the relaxation strength of the fast capacitive process, ΔC_1 , is plotted *versus* the WE potential. It is obvious that the differential capacitance shows a rather complicated potential and temperature dependence. However, at potentials more negative than 0 V *versus* Fc^0/Fc^+ there is a clear tendency that the differential capacitance decreases with increasing temperature.

For comparison, we show in Fig. 7 results for the real part of the capacitance obtained at a single frequency of 10 Hz. This frequency was chosen, since at room temperature (20 °C), the impedance phase angle is close to -90° (ideal capacitive behaviour). For these single-frequency measurements, a potential range from $+0.18$ V *versus* Fc^0/Fc^+ (open circuit potential) to -1.82 V *versus* Fc^0/Fc^+

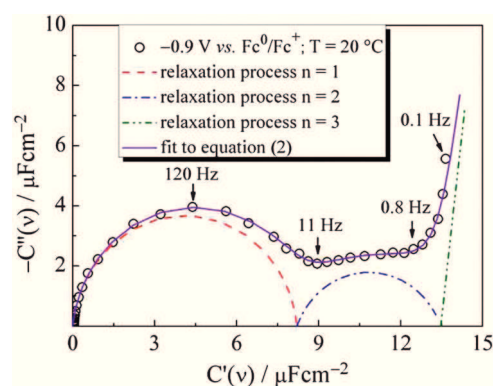


Fig. 5 Capacitance data of the interface between [Py_{1,4}][FAP] and Au(111) at -0.9 V *versus* Fc^0/Fc^+ and at 20 °C (black circles). The violet line denotes a fit to eqn (2). The contributions of the different processes $n = 1, 2$ and 3 to the overall fit function are shown in red, blue and green.

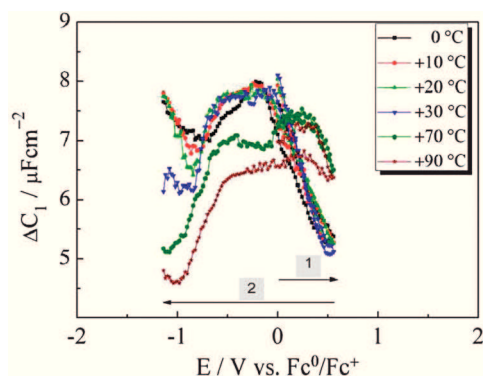


Fig. 6 The potential-dependent differential capacitance ΔC_1 of the fast capacitive process $n = 1$ at different temperatures.

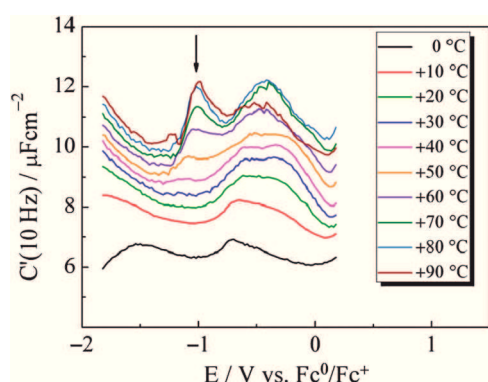


Fig. 7 The potential-dependence of $C'(10 \text{ Hz})$ at different temperatures.

was chosen. Data were obtained in steps of 20 mV with a scan rate of approximately 100 mV s^{-1} .

The $C'(10 \text{ Hz})$ data in Fig. 7 show a significant increase with increasing temperature, in agreement with previous studies.^{28–30,35,37} However, this apparent increase is an artefact caused by the existence of different capacitive processes with temperature-dependent relaxation times. To demonstrate this, broadband capacitance data (0.1 MHz to 10 mHz) at a WE potential of -0.92 V versus Fc^0/Fc^+ are shown in Fig. 8 for several temperatures extending from 0 to 60 °C. The filled spheres mark the position of the data points obtained at 10 Hz.

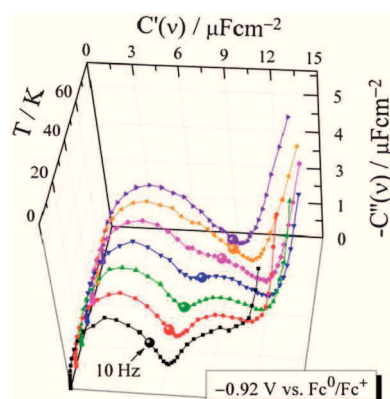


Fig. 8 A complex capacitance plane measured at -0.92 V versus Fc^0/Fc^+ and at 0, 10, 20, 30, 40, 50 and 60 °C.

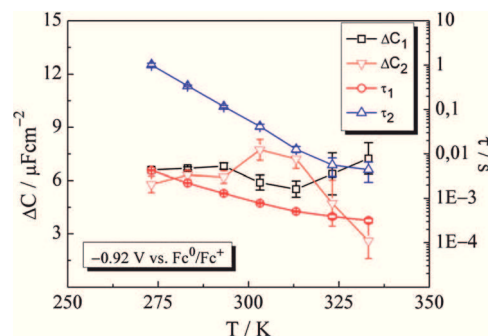


Fig. 9 Capacitance relaxation strengths for the fast and slow capacitive process, ΔC_1 and ΔC_2 , as well as relaxation times τ_1 and τ_2 plotted versus temperature at a WE potential of -0.92 V versus Fc^0/Fc^+ .

At 0 °C, the 10 Hz data point is part of the high-frequency semicircle due to the fast capacitive process, while at higher temperatures, the 10 Hz data become part of the second semicircle caused by the slower capacitive process. Consequently, the real part of the capacitance obtained at 10 Hz increases with increasing temperature. However, this does not mean that the relaxation strengths of the two capacitive processes increase with increasing temperature. A fit of the broadband capacitance data with eqn (2) results in relaxation strengths ΔC_1 and ΔC_2 and in relaxation times τ_1 and τ_2 , which are plotted versus temperature in Fig. 9. While the relaxation strength ΔC_1 is virtually independent of temperature, the relaxation strength ΔC_2 seems to decrease at temperatures higher than 40 °C. However, this might be an artefact due to the strong overlap of the two semicircles at higher temperatures.

Furthermore, we would like to comment on the local maximum observable in the $C'(10 \text{ Hz})$ data at temperatures above 50 °C (marked by an arrow in Fig. 7). Also this maximum is caused by the shift of the 10 Hz data from the high-frequency to the low-frequency semicircle at higher temperatures (Fig. 8) and is thus not a feature of the fast capacitive process. We conclude that single-frequency data are not well suited for a comprehensive analysis of the influence of temperature on the interfacial capacitance.

Finally, we consider the temperature dependence of the relaxation times τ_1 and τ_2 . In Fig. 10, we show an Arrhenius plot of the relaxation times and of the ionic liquid conductivity.

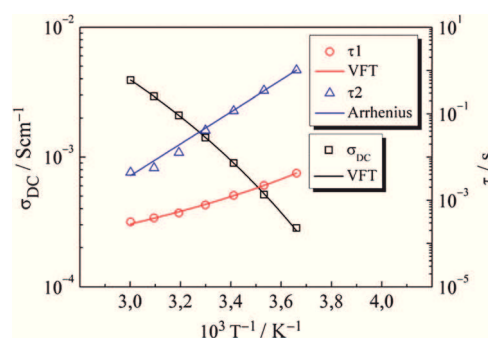


Fig. 10 The temperature dependence of the relaxation times τ_1 and τ_2 and of the ionic conductivity σ_{DC} at a WE potential of -0.92 V versus Fc^0/Fc^+ .

Table 1 VFT and Arrhenius parameters of capacitance relaxation times and ionic conductivity

$\tau_1 = \tau_1^* \exp[A_1/(T - T_1)]$			$\tau_2 = \tau_2^* \exp(\varepsilon_A/kT)$	
$\tau_1^*/\mu\text{s}$	A_1/K	T_1^*/K	τ_2^*/fs	ε_A/eV
3.1 ± 1.8	723 ± 128	173 ± 10	28 ± 8	0.738 ± 0.007
$\chi^2 = 7.92 \times 10^{-10}$	$R = 0.99961$		$\chi^2 = 2.33 \times 10^{-5}$	$R = 0.99983$
$\tau_2 = \tau_2^* \exp[A_2/(T - T_2)]$				
$\tau_2^*/\mu\text{s}$	A_2/K	T_2/K		
0.59 ± 3.15	1680 ± 1281	156 ± 46		
$\chi^2 = 1.79 \times 10^{-4}$		$R = 0.99870$		
$\sigma_{\text{DC}} = \sigma_0 \exp[-B/(T - T_0)]$				
σ_0/Scm^{-1}	B/K	T_0/K		
0.26 ± 0.04	644 ± 46	179 ± 5		
$\chi^2 = 1.25 \times 10^{-10}$		$R = 0.99993$		

As expected, both the ionic conductivity σ_{DC} and the relaxation time τ_1 exhibit a Vogel–Fulcher–Tamann-type (VFT-type) temperature dependence:^{86–91}

$$\tau_1 = \tau_1^* \exp[A_1/(T - T_1)] \quad (3a)$$

$$\sigma_{\text{DC}} = \sigma_0 \exp[-B/(T - T_0)] \quad (3b)$$

For analysing the temperature dependence of the relaxation time of the slower capacitive process, τ_2 , we carried out comparative VFT and Arrhenius fits:

$$\tau_2 = \tau_2^* \exp(\varepsilon_A/kT) \quad (3c)$$

$$\tau_2 = \tau_2^* \exp[A_2/(T - T_2)] \quad (3d)$$

In eqns (3a)–(3d), τ_1^* , A_1 , T_1 , τ_2^* , ε_A , T_2 , σ_{DC} , σ_0 , B and T_0 are adjustable parameters. The best-fit parameters are summarised in Table 1.

In the case of the relaxation time τ_2 , a better fit was obtained when the Arrhenius law, eqn (3c), was used. It is important to note that due to the relatively large errors of τ_2 at high temperatures, the outcome of the fit cannot be considered as proof for an Arrhenius-type temperature dependence of τ_2 , but only as an indication.

In Fig. 11, we show Arrhenius plots of the ionic conductivity multiplied by the relaxation time τ_1 and by the relaxation time τ_2 , respectively. The product $\sigma_{\text{DC}} \cdot \tau_1$ exhibits no significant temperature dependence indicating that the time scale of the

fast process is governed by the ionic conductivity. In contrast, the product $\sigma_{\text{DC}} \cdot \tau_2$ depends strongly on temperature. This shows that the time scale of the slow capacitive process is not determined by ion transport in the ionic liquid. The Arrhenius fit of τ_2 suggests that the slow process is characterised by a temperature-independent activation barrier, which may reflect a barrier for the reconstruction of the electrode surface and/or a barrier for the reorientation of strongly bound ions in the innermost layer.

6. Summary and outlook

The *in situ* STM, *in situ* AFM and EIS results summarised in this article clearly reveal that the understanding of the structure and dynamics of the ionic liquid/electrode interface is indeed a challenging task. EIS measurements probe two distinct capacitive processes taking place on different time scales. The time scale of the fast capacitive process exhibits virtually the same VFT-type temperature dependence as the bulk conductivity of the ionic liquid. Thus, this process can be identified with double layer formation governed by ion transport in the ionic liquid. The slow process exhibits a time scale of seconds at room temperature. Comparative VFT and Arrhenius fits for the temperature dependence of the time scale indicate an Arrhenius-type temperature dependence. This suggests that the slow process is caused by temperature-independent activation barriers, most likely barriers for the reconstruction of the electrode surface and/or barriers for the reorientation of strongly bound ions in the innermost layer.

The differential capacitance of both capacitive processes shows a tendency to decrease with increasing temperature. The apparent increase of the differential capacitance with increasing temperature found in single-frequency measurements appears to be an artefact due to the existence of two capacitive processes with temperature-dependent relaxation times.

In addition, a third ultraslow process is probed by EIS, which might be related to ultraslow vacancy formation in the Au surface observed by *in situ* STM measurements. The origin of this process still needs to be investigated in more detail.

In situ STM measurements are well suited for the investigation of electrodes in contact with ionic liquids. A typical tunneling distance is between 1 and 2 nm, thus up to 3 layers can be probed by STM. As the interface electrode/ionic liquid is affected by impurities,

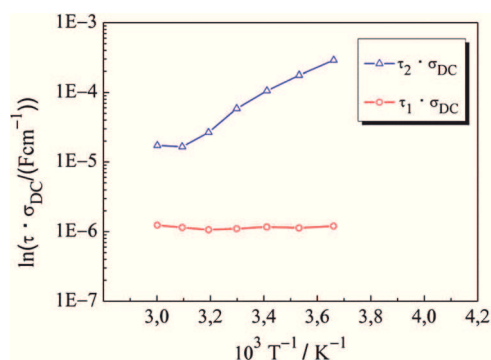


Fig. 11 The temperature dependence of $\sigma_{\text{DC}} \cdot \tau$ for τ_1 and τ_2 at a WE potential of -0.92 V versus Fc^0/Fc^+ .

and in this context we even regard water as an impurity, one has to take care with the interpretation of STM images and at least the quality of the liquids with the detected impurities should be stated. For electrochemical application, lithium salts, solutes, additives and possibly water may be added to the ionic liquid and therefore it will be worth investigating how the interfacial structure is then altered.

In situ AFM measurements reveal the existence of several ion layers bound to the electrode surface. In general, the number of layers and the forces required to rupture them increases with increasing electrode potential. This *in situ* technique will also provide valuable information about the influence of lithium salts, solutes, additives and water on the structure of the interfacial layer.

The interface between ionic liquids and other types of electrode materials should also be investigated in more detail. Examples are electrodes based on graphene,^{92–96} on meso- and nanoporous carbons^{97–102} and on porous oxides.^{103–105} Electrochemical impedance spectra of such ionic liquid/electrode interfaces point to the existence of more than one capacitive process.^{92,96,97,100} Since in the case of porous electrodes, *in situ* STM and AFM techniques are not easily applicable, alternative methods, such as quartz microbalance measurements¹⁰⁶ and *in situ* NMR techniques,¹⁰⁷ should be also combined with EIS measurements.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the Priority Program SPP 1191 (Ionic Liquids), and by the Fonds der Chemischen Industrie (FCI; PhD stipend for M. D.).

References

- W. Schmickler and E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2nd edn, 2010.
- M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schöder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann and H. Dosch, *Science*, 2008, **322**, 424.
- M. Mezger, S. Schramm, H. Schröder, H. Reichert, M. Deutsch, E. J. De Souza, J. S. Okasinski, B. M. Ocko, V. Honkimäki and H. Dosch, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 094701.
- V. O. Santos Jr., M. B. Alves, M. S. Carvalho, P. A. Z. Suarez and J. C. Rubim, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 20379.
- Y. X. Yuan, T. C. Niu, M. M. Xu, J. L. Yao and R. A. Gu, *J. Raman Spectrosc.*, 2009, **41**, 516.
- S. Rivera-Rubero and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 15133.
- S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B Lett.*, 2005, **109**, 13049.
- C. Aliaga and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 18481.
- S. Baldelli, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 421.
- W. Zhou, S. Inoue, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, T. Miyamae, D. Kim, Y. Katayama and Y. Ouchi, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 672.
- L. G. Lin, Y. Wang, J. W. Yan, Y. Z. Yuan, J. Xiang and B. W. Mao, *Electrochem. Commun.*, 2003, **5**, 995.
- G.-B. Pan and W. Freyland, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **427**, 96.
- R. Atkin, S. Z. El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko and F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 13266.
- Y. Z. Su, Y. C. Fu, J. W. Yan, Z. B. Chen and B. W. Mao, *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 5250.
- R. Atkin, N. Borisenko, M. Drüscler, S. Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber and B. Roling, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6849.
- F. Endres, N. Borisenko, S. Z. El Abedin, R. Hayes and R. Atkin, *Faraday Discuss.*, 2012, **154**, 221.
- T. Waldmann, H. Huang, H. E. Hoster, O. Höft, F. Endres and R. J. Behm, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 2565.
- N. Borisenko, S. Z. El Abedin and F. Endres, *ChemPhysChem*, 2012, DOI: 10.1002/cphc.201100873.
- R. Atkin and G. G. Warr, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 5162.
- R. Hayes, S. Z. El Abedin and R. Atkin, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 7049.
- R. Hayes, G. G. Warr and R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1709.
- R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres and R. Atkin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6855.
- C. Nanjundiah, S. F. McDevitt and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 3392.
- M. T. Alam, Md. M. Islam, T. Okajima and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 18326.
- M. T. Alam, Md. M. Islam, T. Okajima and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 2601.
- Md. M. Islam, M. T. Alam and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 16568.
- M. T. Alam, Md. M. Islam, T. Okajima and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 16600.
- M. T. Alam, J. Masud, Md. M. Islam, T. Okajima and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 19797.
- F. Silva, C. Gomes, M. Figueiredo, R. Costa, A. Martins and C. M. Pereira, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **622**, 153.
- V. Lockett, R. Sedev, J. Ralston, M. Horne and T. Rodopoulos, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 7486.
- J. P. Zheng, P. C. Goonetilleke, C. M. Pettit and D. Roy, *Talanta*, 2010, **81**, 1045.
- M. Gnahn, T. Pajkossy and D. M. Kolb, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 6212.
- M. Drüscler, B. Huber, S. Passerini and B. Roling, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 3614.
- L. Siinor, K. Lust and E. Lust, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, F83.
- R. Costa, C. M. Pereira and F. Silva, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 11125.
- R. T. Gore, T. Bond, W. Zhang, R. W. J. Scott and I. Burgess, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 1340.
- V. Lockett, M. Horne, R. Sedev, T. Rodopoulos and J. Ralston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 12499.
- T. Pajkossy, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 259.
- M. Drüscler, B. Huber and B. Roling, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6802.
- T. Pajkossy and D. M. Kolb, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 284.
- M. Gnahn, C. Müller, R. Répánszki, T. Pajkossy and D. M. Kolb, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 11627.
- B. Roling, M. Drüscler and B. Huber, *Faraday Discuss.*, 2012, **154**, 303.
- Y. Z. Su, Y. C. Fu, Y. M. Wie, J. W. Yan and B. W. Mao, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 2764.
- S. K. Reed, O. J. Lanning and P. A. Madden, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 084704.
- M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6835.
- M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B Lett.*, 2008, **112**, 11868.
- G. Feng, J. S. Zhang and R. Qiao, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 4549.
- S. A. Kislenco, I. S. Samoylov and R. H. Amirov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 5584.
- M. Pounds, S. Tazi and P. A. Madden, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 424109.
- S. Wang, S. Li, Z. Cao and T. Yan, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 990.
- M. V. Fedorov, N. Georgi and A. A. Kornyshev, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 296.
- S. Tazi, M. Salanne, C. Simon, P. Turq, M. Pounds and P. A. Madden, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 8453.
- J. Vatamanu, O. Borodin and G. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14825.
- N. Georgi, A. A. Kornyshev and M. V. Fedorov, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, **649**, 261.
- G. Feng, R. Qiao, J. Huang, S. Dai, B. G. Sumpter and V. Meunier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 1152.

- 56 J. Vatamanu, O. Borodin and G. D. Smith, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 3073.
- 57 C. Merlet, M. Salanne, B. Rotenberg and P. A. Madden, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 16613.
- 58 A. I. Frolov, K. Kirchner, T. Kirchner and M. V. Fedorov, *Faraday Discuss.*, 2012, **154**, 235.
- 59 A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 5545.
- 60 K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **613**, 131.
- 61 Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos and F. A. M. Leermakers, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 117801.
- 62 Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos, A. Nelson and F. A. M. Leermakers, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 11149.
- 63 W. R. Fawcett and P. J. Ryan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 9816.
- 64 M. S. Loth, B. Skinner and B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2010, **82**, 016107.
- 65 M. S. Loth, B. Skinner and B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2010, **82**, 056102.
- 66 M. Z. Bazant, B. D. Storey and A. A. Kornyshev, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 046102.
- 67 D. Henderson and S. Lamperski, *J. Chem. Eng. Data*, 2011, **56**, 1204.
- 68 D. Jian, D. Meng and J. Wu, *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **504**, 153.
- 69 J. Forsman, C. E. Woodward and M. Trulsson, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 4606.
- 70 E. A. Ukshe, N. G. Bukun, D. I. Leikis and A. N. Frumkin, *Electrochim. Acta*, 1964, 431.
- 71 O. A. Esin, *Zh. Fiz. Khim.*, 1956, **30**, 3.
- 72 A. D. Graves, *J. Electroanal. Chem.*, 1970, **25**, 349.
- 73 A. D. Graves and D. Inman, *J. Electroanal. Chem.*, 1970, **25**, 357.
- 74 M. Rovere and M. P. Tosi, *Rep. Prog. Phys.*, 1986, **49**, 1001.
- 75 Y. Levin, *Rep. Prog. Phys.*, 2002, **65**, 1577.
- 76 M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, I. M. Marrucho, J. A. P. Coutinho and A. M. Fernandes, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 3744.
- 77 M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon and J. A. Widegren, *Nature*, 2006, **439**, 831.
- 78 D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin and A. Heintz, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 7303.
- 79 R. Souda, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 15349.
- 80 T. Cremer, M. Killian, J. M. Gottfried, N. Paape, P. Wasserscheid, F. Maier and H.-P. Steinrueck, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 2185.
- 81 K. Shimizu, A. Pensado, P. Malfreyt, A. A. H. Pádua and J. N. C. Lopes, *Faraday Discuss.*, 2012, **154**, 155.
- 82 B. Huber and B. Roling, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 6569.
- 83 K. Müller and H. Viefhaus, *Z. Naturforsch.*, 1966, **21a**, 1726.
- 84 H. Viefhaus, *Z. Naturforsch.*, 1967, **22a**, 2123.
- 85 M. Levlin, A. Laakso, H. E. M. Niemi and P. Hautojärvi, *Appl. Surf. Sci.*, 1997, **115**, 31.
- 86 H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16593.
- 87 H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 6103.
- 88 H. Tokuda, K. Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, S. Tsuzuki and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 2833.
- 89 H. Vogel, *Phys. Z.*, 1921, **22**, 645.
- 90 G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1925, **8**, 339.
- 91 G. Tamman and W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1926, **156**, 245.
- 92 J. R. Miller, R. A. Outlaw and B. C. Holloway, *Science*, 2010, **329**, 1637.
- 93 D. A. C. Brownson, D. K. Kampouris and C. E. Banks, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 4873.
- 94 Z. Lin, Y. Liu, Y. Yao, O. J. Hildreth, Z. Li, K. Moon and C. Wong, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 7120.
- 95 X. Yang, J. Zhu, L. Qiu and D. Li, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2833.
- 96 Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cyhocz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach and R. S. Ruoff, *Science*, 2011, **332**, 1537.
- 97 A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp and E. Lust, *Electrochem. Commun.*, 2004, **6**, 313.
- 98 J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon and P. L. Taberna, *Science*, 2006, **313**, 1760.
- 99 C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **130**, 2730.
- 100 A. Kajdos, A. Kvit, F. Jones, J. Jagiello and G. Yushin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 3252.
- 101 M. Oschatz, E. Kockrick, M. Rose, L. Borchardt, N. Klein, I. Senkovska, T. Freudenberg, Y. Korenblit, G. Yushin and S. Kaskel, *Carbon*, 2010, **48**, 3987.
- 102 T. A. Centeno, O. Sereda and F. Stoeckli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 12403.
- 103 X. H. Yang, Y. G. Wang, H. M. Xiong and Y. Y. Xia, *Electrochim. Acta*, 2007, **53**, 752.
- 104 J. K. Chang, M. T. Lee, C. H. Huang and W. T. Tsai, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **108**, 124.
- 105 P. Ragupathy, H. N. Vasan and N. Munichandraiah, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**, A34.
- 106 I.-T. Kim, M. Egashira, N. Yoshimoto and M. Morita, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 7319.
- 107 H. Wang, T. K.-J. Köster, N. M. Trease, J. Segalini, P.-L. Taberna, R. Simon, Y. Gogotsi and C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 19270.